ZEITSCHRIFT

FÜR

KRYSTALLOGRAPHIE

UND

MINERALOGIE

UNTER MITWIRKUNG

ZAHLREICHER FACHGENOSSEN DES IN- UND AUSLANDES

HERAUSGEGEBEN

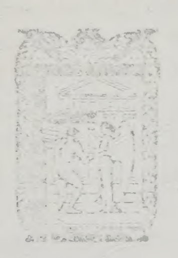
VON

P. GROTH UND E. KAISER

FÜNFUNDFÜNFZIGSTER BAND

ERSTES HEFT

MIT 21 FIGUREN IM TEXT UND 6 LITHOGR. TAFELN



LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1915

Geschlossen am 15. Januar 1915 — Ausgegeben am 8. Juni 1915. Preis M. 8.—



I. Über Entwässerungsfiguren am Gips.

Von

R. Grengg in Wien.

(Hierzu Taf. I und II.)

Krystallwasserhaltige Salze geben, wenn die maximale Dampfspannung ihres Krystallwassers größer wird als die der Umgebung, solches als Dampf, unter Umständen auch in flüssiger Form ab. Dabei verwandeln sich die Krystallwasser enthaltenden Verbindungen in wasserärmere bis wasserfreie, welcher Zersetzungsvorgang häufig mit der Bildung sogenannter Verwitterungsfiguren einsetzt. Die Form derselben steht mit der Symmetrie der Krystallfläche, auf der sie auftreten, dann im Einklange, wenn die Verwitterungsflecke mit Ätzfiguren in Verbindung gebracht werden können. Gewöhnlich werden erstere als abgerundete Ätzfiguren angesehen, was in vielen Fällen gewiß berechtigt ist.

Manche unter Zuhilfenahme von Krystallwasser aufgebaute Substanzen (z. B. $Na_2SO_4 . 7H_2O$) sind an freier Luft bei Zimmertemperatur und normalem Feuchtigkeitsgehalt überhaupt nicht haltbar. Bei den meisten (z. B. $CuSO_4 . 5H_2O$, $CaSO_4 . 2H_2O$) ist aber die Dampfspannung des Krystallwassers bei normalen Druck- und Temperaturverhältnissen so niedrig, daß erst Erhitzen, Halten der Präparate im Vakuum, über wasserentziehenden Flüssigkeiten sowie in Salzlösungen, die Wasserabgabe erzwingt.

Unverletzte trocken gehaltene Krystallflächen sind gegen das Verstäuben widerstandsfähiger als solche, die, sei es durch Bruch, Ritzung, vorübergehendes Feuchtwerden oder Erzeugung von Verwitterungsfiguren, beschädigt wurden. Gesunde Krystalle können infolge von Verzögerungserscheinungen (die in der Festigkeit des Krystalles sowie im Keimmangel bedingt sein dürften) auch längere Zeit unbeschadet unter Druck- und Temperaturverhältnissen existieren, wo sie bereits Wasser verlieren sollten.

Näheres über diesen Gegenstand, der mit den Namen Daniell, Faraday, Debray, Hauer, Pape, Blasius, Sohncke u. a. verknüpft ist, ist in Lehmann's[1]) Molekularphysik, Bd. II, zusammengestellt.

Im folgenden sollen die Verwitterungsfiguren am Gips eine nähere Behandlung erfahren; und zwar diejenigen, die auf (010) sichtbar werden oder beim Durchblicken durch Spaltstücke nach diesem Flächenpaare im Innern des Krystalls sich zeigen.

In der Literatur finden sich darüber Angaben folgender Autoren:

Pape[2]): Die thermischen und chemischen Axen des 2 + 1 gliedrigen Gips. Auf den spiegelnden Flächen von Gipskrystallen aus Bex erhielt derselbe Verwitterungsflecke von Gestalt gut ausgebildeter kleiner Ellipsen. Schön entwickelte elliptische Flecke traten aber nur spärlich auf, denn in den meisten Fällen bestanden die Verwitterungsfiguren aus feinen parallelen Strichen. Auf Spaltplatten nach (010) von Krystallen aus Walle entstanden aber schöne Verwitterungsellipsen; das Axenverhältnis derselben war 1 · 261. Die kleine Axe der Ellipsen war zur Kante gegen (111) 78° 8′ geneigt.

Pape brachte seine Verwitterungsflecke mit einem Verwitterungsellipsoid in Verbindung, dessen Axen mit den thermischen Axen des G. angenähert zusammenfallen und chemische Axen genannt wurden. Die elliptischen Flecke wurden bei Temperaturen etwas unter 100° erhalten.

Weiß[3]): Schlagfigur des Bleiglanz und Ätzfiguren am Gips. Er beschrieb briefkuvertähnliche Brennfiguren, die beim Erhitzen von G. auf (010) auftreten, zum ersten Male, will man von den Angaben von Frankenheim[4]) absehen, der Brennversuche von Talbot[5]) an Glimmer und Talk mit der Variante zitiert, daß er statt Talk Gips setzt.

Hammerschmidt[6]): Beiträge zur Kenntnis des Gips- und Anhydritgesteins. Durch Erhitzen von G. an der Luft werden die Weiß'schen Entwässerungsfiguren selbständig neu entdeckt. Die feinen Fasern in denselben werden als »wahrscheinlich Anhydrit« angesprochen. Auch die langen nach *c* eingelagerten Lamellen und Fasern, die beim Erhitzen von G. z. B. in Kanadabalsam auftreten, werden kurz beschrieben. Durch Kochen von Spaltplatten in $NaCl$-Lösung wurden teilweise nach der Vertikalaxe gelagerte Nädelchen auf denselben erhalten, die dieser Verfasser für Anhydrit hält, wenngleich er auch an die Möglichkeit, daß teilweise $CaSO_4 . \frac{1}{2} H_2O$ vorhanden sein könnte, denkt.

1) Leipzig, 1889.

2) Pogg. Ann. 1868, **135**, 6—10.

3) Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1877, **29**, 211ff. Ausz. diese Zeitschr. **3**, 97—98.

4) Lehre von der Kohäsion 1835, S. 326.

5) Phil. Mag. 3rd Ser. 1834, **4**, 112, Pogg. Ann. 1834, **31**, 591.

6) Tschermak's min. petrogr. Mitt. 1885, **5**, 245ff. Ausz. diese Zeitschr. **11**, 52.

E. Blasius[1]: Zersetzungsfiguren an Krystallen. Auch die Verwitterungsfiguren des G., die beim Erhitzen desselben über und unter 100° an der Luft, in Flüssigkeiten, sowie in abgeschlossenen Gefäßen bei Gegenwart scharf trocknender Substanzen entstehen, erfahren eine kurze Besprechung an Hand der Ergebnisse von Pape und Weiß, sowie eigener Versuche. Blasius kommt zum Resultat, daß je nach der Versuchsanordnung am G. die allerverschiedensten Figuren entstehen; dieselben sind rundlich oder von deutlich eckigem Umriß. Die Pape'schen elliptischen Verwitterungsflecke konnte er aber nicht erhalten.

A. Lacroix[2]: Sur le sulfate anhydre de calcium produit par la déshydratation complète du gypse; eine weitere Abhandlung desselben Autors[3]: Sur la formation d'anhydrite par calcination du gypse à haute température. Es werden die Lamellen und Rosetten beschrieben, die bei sehr langsamem Erhitzen von Gipskrystallen im Ölbade bei 125°—145° entstehen. Durch Schliffe nach (100) und (010) sind nähere Details dieser Entwässerungsfiguren[4] festgehalten.

L. Sohncke[5]: Einfluß der Entwässerungstemperatur auf die Verwitterungsflecke des Gipses. Durch eingehende Messung wird der Einfluß der Temperatur auf die Gestalt der Weiß'schen Verwitterungsfiguren auf (010) festgestellt. Je höher die Temperatur, bei der die Flecke entstanden, um so mehr sind die Flecke in Richtung der Vertikalaxe des G. gestreckt.

Die Streifung der beiden gegen die Kante mit (111) sich öffnenden Sektoren ist mit dem muscheligen Bruche nicht gleichgerichtet, sondern um 2,7—3° davon verschieden und verläuft im spitzen Winkel der Vertikalaxe und der Klinoaxe. — Auf diese Ergebnisse wird weiter unten noch zurückgekommen.

P. Gaubert[6]: Über die Verwitterungsfiguren. Spaltblättchen von G. am Objektträger in Kanadabalsam oder Glycerin erhitzt, zeigen langgestreckte, aus Fasern bestehende Krystallnadeln, die parallel auslöschen und der Trasse von (100) parallel laufen. Die Spur der diese Lamellen an den Enden abgrenzenden Ebene verläuft auf (010) mit einem Winkel von un-

---

1) Diese Zeitschr., 1885, **10**, 220—239.

2) Compt. rend. 1898, **126**, 360—362. Ausz. diese Zeitschr. **32**, 633.

3) Daselbst S. 553—554. Ausz. diese Zeischr. **32**, 633—634.

4) Die Beschreibung derselben deckt sich wohl so ziemlich mit derjenigen, die in vorliegender Arbeit vom Verfasser gegeben werden konnte, doch war derselbe niemals in der Lage, an den Fasern und Lamellen eine andere als gerade Auslöschung festzustellen, den Fall ausgenommen, wo Rückverwandlung in Gips z. B. durch Einlegen in Wasser wieder eingetreten war. Auch sind dieselben nicht wasserfreies $CaSO_4$, sondern, soweit dies festgestellt werden konnte, $CaSO_4 \frac{1}{2} H_2O$, das rhombisch krystallisiert und erst bei noch höheren Temperaturen sein Wasser verliert.

5) Diese Zeitschr. 1899, **30**, 1—8.

6) Bull. de la Soc. franç. de Min. 1901, **24**, 476—488. Ausz. diese Zeitschr. **37**, 171—172.

gefähr 40° gegen die *c*-Axe des G. In den Schlußfolgerungen seiner Arbeit über die Beeinflussung der Verwitterungsfiguren durch äußere Umstände wird der in Flüssigkeiten (Glycerin) entwässerte G. zu jener Gruppe gestellt, wo Flecken entstehen, »welche weder Ätzfiguren noch Verwitterungsfiguren entsprechen, wenn die Orientierung der Krystalle der verwitternden Substanz derjenigen des ursprünglichen Krystalls gleich ist«. Das Hauptresultat, das Gaubert erhält, liegt darin, daß ein Verwitterungsellipsoid nicht existiert. Figuren von polygonalem Umriß, wie sie beim Erhitzen von G. in Luft entstehen, bilden sich dann, wenn die Krystalle der auswitternden Substanz verhältnismäßig groß sind und sich auf dem ursprünglichen Krystall orientieren.

Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, die Abhängigkeit der Form der Verwitterungsflecke des G. von den äußeren Umständen, bei denen sie entstanden, zu untersuchen und außerdem festzustellen, aus welchen wasserärmeren Substanzen sich diese zierlichen Gebilde aufbauen.

Zwecks Lösung der letzteren Frage muß auf die Untersuchungen von Van t'Hoff und Mitarbeiter[1]) über G. und Anhydrit etwas näher eingegangen werden.

Diese Autoren bestimmten den Siedepunkt des G. (wo die Krystallwassertension 1 Atmosphäre erreicht) mit 101,5°, der sogenannte Schmelzpunkt liegt nach ihnen bei +107° und 970 mm, setzt somit Entwässerung im abgeschlossenen Gefäß voraus. In letzterem Falle tritt nach Van t'Hoff das Krystallwasser als solches und nicht als Dampf aus unter Rücklassung des Halbhydrates $CaSO_4 \frac{1}{2} H_2O$, das auch beim Aussieden bei 101,5° entsteht.

Durch Verzögerungserscheinungen verlieren aber unverletzte, besonders noch nicht angebrannte G.-Krystalle drei Viertel ihres Krystallwassers erst ab 130—140° C. Der Umwandlungspunkt G.-Halbhydrat in gesättigter $NaCl$-Lösung liegt bei +76°, in gesättigter $MgCl_2$-Lösung bereits bei +11° C. infolge der durch den Salzgehalt erniedrigten Dampfspannung der Flüssigkeit. Die Verwandlung von Gips in löslichen Anhydrit ($CaSO_4$) kann nach Van t'Hoff und Mitarbeiter bereits bei +93° (588 mm Druck) in konzentrierter $NaCl_2$-Lösung schon bei +62° C. erfolgen. Die Maximaltension des Krystallwassers im G. bei Bildung des löslichen Anhydrites ist somit größer als die, welche zur Bildung des Halbhydrates führt. Noch größer ist sie für die Umwandlung von G. in natürlichen (unlöslichen) Anhydrit; dieselbe kann bereits bei $63\frac{1}{2}$° C., in konzentrierter $NaCl$-Lösung schon bei +36° erfolgen. Van t'Hoff und Mitarbeiter hatten bei Aufsuchung dieser Beziehungen zwischen dem Gips und seinen wasserärmeren Abkömmlingen die ozeanischen Salzablagerungen in erster Linie im Auge

---

1) Zusammengefaßt in: Gyps und Anhydrit, Zeitschr. f. phys. Chem. 1903, **45**, 257 ff. Vergl. auch d. Ausz. diese Zeitschr. **36**, 298, **38**, 525, **41**, 667.

und zogen wohl daher die Entstehung von löslichem und unlöslichem Anhydrit bei Temperaturen über 100° C. nicht näher in Betracht.

Die Entwässerungsprodukte bei höheren Temperaturen wurden in letzter Zeit vom Verfasser[1]) wieder näher untersucht. Halbhydrat verliert ab ungefähr + 140° weiter Wasser unter Bildung von löslichem Anhydrit; bei etwa + 220° wird diese Umwandlung vollständig, in dem Temperaturintervall 140—220° C. liegen allem Anscheine nach Mischungen der beiden Verbindungen. Über ungefähr 220° C. hinaus beginnt die ziemlich rasch vor sich gehende Verwandlung des löslichen in den unlöslichen Anhydrit. Halbhydrat, löslicher und auch unlöslicher Anhydrit sind in frischem, nicht zu lang und nicht viel über 220° C. erbrannten sogenannten Stuckgips zu finden, sie bilden Nädelchen und Fasern, die parallel auslöschen mit γ in der Längsaxe. Charakteristisch ist die schwache Lichtbrechung und hohe Doppelbrechung des löslichen Anhydrits sowie dessen große Empfindlichkeit gegen Wasser, wobei fast momentan Halbhydrat entsteht, das sich dann weit langsamer zu G. umwandelt; $CaSO_4 \frac{1}{2} H_2O$ ist kräftiger lichtbrechend als der lösliche Anhydrit, doch bedeutend schwächer doppelbrechend. In Wasser wird Halbhydrat verhältnismäßig rasch gelöst unter fast gleichzeitiger Gipsausscheidung, in verd. H_2SO_4 ist dasselbe aber ziemlich beständig. Unlöslicher Anhydrit ist etwas stärker doppelbrechend als Halbhydrat und gegen Wasser und verd. H_2SO_4 recht beständig, auch verträgt er, ohne sich weiter zu zersetzen, Erhitzen selbst durch längere Zeit bei schwacher Rotglut.

Die Weiß'sche Brennfigur, sowie die Fasern und Lamellen parallel der *c*-Axe.

In der Form, in der man die Weiß'sche Figur gewöhnlich zu Gesicht bekommt, etwa wenn ein Spaltblättchen des G. auf einer Messerklinge bis zur beginnenden Trübung erhitzt wird, ist diese Brennfigur etwas abgerundet, quadratisch bis rechteckig und durch die Diagonalen in vier Felder geteilt. Die Figuren derselben Fläche sind alle gleich orientiert, und zwar so, daß das eine Paar der Quadrat- oder Rechteckseiten ungefähr parallel der *c*-Axe des G. liegt. Die beiden einander gegenüberliegenden dreieckigen Felder zwischen den Diagonalen, die sich gegen die Tracen von (111) öffnen, sind deutlich parallel gestreift bis fein gefasert. Diese Schraffierung verläuft angenähert parallel der *c*-Axe, ist aber bei den Figuren auch derselben angebrannten Fläche nicht durchwegs in derselben Richtung verlaufend, sondern manchmal bis um einige Grade von derselben abgelenkt. Sohncke[2]) bestimmte aus zahl-

1) Die Entwässerungsprodukte des G. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1914, **90**, 327—360. Vergl. auch G. Gallo, Contributo alla conoscenza del gesso dal punto di vista tecnico. Annali d. Soc. d. Ing. e Arch. ital. 1912, nr. 21—22, und Gazz. chim. ital. 1914, **44**, I, 497.

2) l. c. 3.

reichen Messungen, daß die Abweichung bis 3° beträgt. Verf. fand gleichfalls ähnliche Werte; niemals entfernte sich die Streifung, wenn solches deutlich zu beobachten war, in einem anderen Sinne von der Vertikalaxe des G., als wie ihn Sohncke ermittelte. Die Schraffen sind, wie die mikroskopische Untersuchung besonders von Weiß'schen Figuren im Entstehungszustande zeigt, kurze Risse, die in und neben den Halbhydratnädelchen in ungefähr gleicher Richtung aufgingen. Daß diese Risse die Tendenz zeigen, sich von der *c*-Axe im spitzen Winkel derselben mit der Klinoaxe zu entfernen, mag vielleicht in der Lage der Hauptausdehnungsrichtungen des G. begründet sein, sowie möglicherweise in den Kohäsionsverhältnissen im Zeitpunkte der Entwässerung. In den beiden anderen Sektoren verläuft die Faserung ungefähr normal zur *c*-Axe und ist außerdem mehr verworren, so daß man förmlich den Widerstand des G. gegen die so wachsenden feinen Nädelchen herausfühlt. Nach der *c*-Axe sind häufig diese Verwitterungsflecke etwas aus der Quadrat- in die Rechteckform gestreckt, auch Andeutung eines sechsseitigen Umfanges, durch Knickung der gegen (111) weisenden Seiten der Figur entstanden, ist nicht gerade selten; eine Anlehnung an die Form der durch die Kanten nach $(10\bar{1})$ abgestumpften Baumhauer'schen Ätzfigur wird dadurch erkennbar.

Auch die Diagonalen, die sich wie kräftige, braune Striche unter dem Mikroskop im durchfallenden Licht (ohne Analysator) scharf aus der Weiß'schen Figur abheben, sind als Risse zu deuten. Man gewinnt den Eindruck, als kreuzten sich diese Diagonalrisse gewöhnlich unter rechtem Winkel, wenngleich auch ohne nähere Messungen Abweichungen von 90° häufig erkennbar sind.

Sohncke hat die Richtung dieser Diagonalen näher ausgemessen. Er schreibt darüber: »Der von beiden Diagonalen eingeschlossene Winkel ist im Mittel etwas $>81°$; derselbe wird von der Streifenrichtung nicht halbiert, sondern die im spitzen Winkel von muscheligem und Faserbruch verlaufende Diagonale *d* bildet mit den Streifen etwa 39°, die andere Diagonale etwas mehr als 42°. Diese letztere Diagonale scheint ungefähr dieselbe Richtung zu besitzen wie die thermische Axe der mittleren Ausdehnung, welche jedoch für alle in die Blättchenfläche fallenden Richtungen die Axe der stärksten thermischen Ausdehnung ist.«

Mit schief auffallendem grellem Oberlicht beleuchtet, erweisen sich die Weiß'schen Figuren als sehr flache Pyramiden; jedoch sind nur die gegen die Kanten von (110) sich abdachenden Seitenflächen deutlich durch den Reflex als solche erkenntlich, während die beiden angenähert parallel der *c*-Axe gestreiften Flächen bei Drehung gegen die Lichtquelle nicht aufglänzen und in der (010) Fläche anscheinend liegen geblieben sind. Bei Beobachtung der mikroskopisch kleinen Figuren ohne Analysator sind dieselben infolge von eingelagertem weißem amorphem Pulver bräunlich trübe,

sofern nicht z. B. Öl als aufhellende Flüssigkeit auf das Präparat getropft wurde. Besonders die beiden Felder, in denen die Faserung normal gegen die vertikale Axe des Gipses sich einzustellen bestrebt, sind von dieser Pigmentierung mit weißem Pulver besonders betroffen und infolgedessen, wenn trocken, fast undurchsichtig. Zwischen gekreuzten Nicols bei Dunkelstellung der Spaltplatte erscheinen die Weiß'schen Figuren hell (Interferenzfarbe Grau bis Weiß I. Ord.), besonders wenn die Fläche mit Öl oder einer anderen die Substanz der Flecken nicht angreifenden Flüssigkeit lichtdurchlässiger gemacht wurde.

Die feinen Nädelchen und Fasern der Verwitterungsfiguren sind parallel auslöschend mit γ' in der Faseraxe; infolgedessen wird beim Einschieben eines Gipsblättchens mit Rot I. Ord. unter 45° zur Schwingungsrichtung der Nicols das eine Sektorenpaar Blau II. Ord., das andere, der Subtraktionsstellung entsprechend, Gelb I. O. — Auf diese Weise läßt sich der durchwegs gleiche Bau aller Brennfiguren derselben Spaltfläche erkennen, auch wenn sie bereits dicht gedrängt zusammenschließen oder sehr klein sind.

Die verhältnismäßig großen, in Fig. 1 u. 2, Taf. I abgebildeten Weiß'schen Flecke entstanden auf einer vertikal in Quecksilber eingestellten Spaltplatte nach (010) eines G.-Krystalls von Kommern in Böhmen knapp oberhalb der Marke, bis zu welcher das Präparat eintauchte. Die Temperatur des Quecksilberbades wurde nur langsam gesteigert. Die Figuren sind hier annähernd quadratisch bis leicht nach der c-Axe zu Rechtecken gestreckt. Dieselbe Stelle des Präparates gleichfalls zwischen gekreuzten Nicols, aber nach Einschieben des Probeblättchens mit Rot I. Ord. in der 45°-Stellung zeigt Fig. 2, Taf. I.

In Fig. 5, Taf. I sind Brennfiguren auf einer anderen Spaltplatte desselben Fundpunktes zwischen gekreuzten Nicols abgebildet. Sie wurden erzeugt durch Auflegen des Spaltstückes auf eine heiße Kupferplatte. Infolge der hier vehementer einsetzenden Krystallisation der die Figuren bildenden Aggregate von Kryställchen sind letztere in Richtung ungefähr der c-Axe länger hervorgesproßt, und zwar gegen die Symmetrielinie der Flecke am weitesten vorgewachsen. Dadurch entstanden zusammengedrückt sechsseitige, durch Abrundung gewöhnlich zweieckige Formen; die vier Felder mit ihrer charakteristischen Struktur sind aber ohne weiteres erkennbar.

Etwas oberhalb der Mitte dieser Abbildung zeigt sich das Verschmelzen von parallel der c-Axe hintereinander liegenden Verwitterungsfiguren zu einer einzigen Mittelfaser parallel dieser Richtung. Dies leitet über zu mit den Weiß'schen Figuren durch Übergänge vielfach verbundenen Fasern und Lamellen, die im teilweise entwässerten G. sich zeigen.

Bei jedem Brennversuch findet man bei nachheriger Untersuchung der Platte unter dem Mikroskop seidenglänzende Fasern, längsgefaserte Lamellen sowie Bündel von Krystallnadeln (Fig. 1, 12–14, Taf. II), die aber die Oberfläche meiden, auf welcher gewöhnlich bloß Weiß'sche Figuren entwickelt sind.

Wird dagegen die Oberfläche benetzt mit Öl, Glycerin, Kanadabalsam, kurz überhaupt mit Flüssigkeiten von relativ hohem Siedepunkt, die gegen G. wie seine Entwässerungsprodukte sich indifferent verhalten, dann stellt sich auch auf derselben leicht Faser- und Lamellenbildung ein. Das gleiche erfolgt, wenn G. im geschlossenen Gefäße bei Gegenwart von Wasser gebrannt wird. Die Ursache dieses Gegensatzes in der Ausbildung der Form der Verwitterungsfiguren mag in der Behinderung des Wasserdampfes am Entweichen bei entsprechender Überdeckung gelegen sein, wodurch ein Aufbersten der Oberfläche unter Bildung der Weiß'schen Figuren erschwert, dagegen ein Umkrystallisieren unter förmlicher Ausschmelzung des Krystallwassers befördert wird. Auch das frühzeitige Einsetzen der Wasserabgabe mag bei Verwendung von Einbettungsflüssigkeiten hinausgeschoben werden, wodurch die ganze Entwässerung erst bei höherer Temperatur einsetzt. Es zeigen ja, wie Sohncke durch Ausmessung der Weiß'schen Figuren, die bei verschiedenen Temperaturen entstanden, nachwies, diese Verwitterungsflecke Streckung in Richtung der vertikalen Axe, wenn sie bei höheren Temperaturen wuchsen.

Auch in den tiefen Partien jeder Gipsplatte tritt beim Erhitzen an der Luft ohne weitere Kunstgriffe die Faserung nach der *c*-Axe teilweise deshalb ein, weil die natürliche Festigkeit des Krystalls ein zeitgemäßes langsames Entweichen des Wasserdampfes verhindert. Der Dampf entweicht schließlich stoßweise vielfach unter Aufreißung von Spaltrissen und Umkrystallisieren des Gipses zu den faserigen Bildungen.

Fig. 3, Taf. I zeigt ein Stück einer Gipsplatte (G. von Kommern), die in Paraffinöl bis zur beginnenden Wasserabgabe erhitzt wurde. An der Oberfläche sind gestreckte, aber sonst normale Weiß'sche Bildungen vorhanden; neben denselben haben sich, besonders im Inneren der Platte, auch Faserbündel und vereinzelt schon makroskopisch sichtbare Büschel von derberen Nadeln gebildet, die gleichfalls nach der *c*-Axe des Gipses sich vorwiegend ausbreiten.

Das Auftreten der Sternchen an der Oberfläche neben den Faserbündeln im Innern ist bei Verwendung von Öl als Einbettungsflüssigkeit auf zu rasches Erwärmen zurückzuführen, denn zumeist bleiben die Weiß'schen Figuren hier vollständig aus. Bei Entwässerung im geschlossenen Gefäße zeigten sich niemals Weiß'sche Figuren, sondern bloß die Fasern und Lamellen, nicht selten auch ziemlich große Büschel langer, dünner, seidenglänzender Nadeln.

Stofflich bestehen die Nädelchen und Fasern, die bestimmt aggregiert die Weiß'schen Figuren und die stark gestreckten Faserbündel bilden, aus $CaSO_4 \frac{1}{2} H_2O$. Dies läßt sich auf verschiedene Art nachweisen. Der bei 140°—150° längere Zeit gebrannte Gips besteht, wie die Wasserbestimmung ergibt, aus Halbhydrat. Wurde ein einzelner Krystall bei der angegebenen

Temperatur bis zur Gewichtskonstanz entwässert, so zeigten die unschwer sich losbrechenden Blättchen der nach der Längsfläche des G. aufgelockerten Pseudomorphose Halbhydrat nach G. unter dem Mikroskop eine ganz charakteristische Struktur. Dieselbe läßt sich ohne Schwierigkeit als entstanden durch Häufung von Weiß'schen Figuren, die mit längeren Fasern parallel der c-Axe untermengt sind, erkennen. Bei stärkerem Erhitzen (gegen 200°) der mit solchem Muster versehenen dünnen Blättchen in Paraffinöl am Objektträger stellt sich wieder Dampfentwicklung ein unter Veränderung erst zu löslichem, dann zu unlöslichem Anhydrit, die beide optisch leicht unterschieden werden können[1]. Die Struktur bleibt bei dieser weiteren vollständigen Entwässerung so gut wie unverändert.

Gegen Wasser sind die Weiß'schen Figuren sehr empfindlich; so verschwinden bei Benetzung des Präparates mit H_2O die feinen Fäserchen der vier Sektoren bald vollständig, während sich Gipskryställchen in und um die vierseitigen, durch Korrosion vielfach undeutlich gewordenen sehr flachen Grübchen, die die Verwitterungsfiguren hinterließen, ansiedeln. Die längeren Fasern und Faserbündel parallel der c-Axe sind gegen Wasser widerstandsfähiger und gehen gewöhnlich unter Beibehaltung der Form in G. über. Während die an der Luft gebrannten Gipskrystalle, deren Pseudomorphosenstruktur soeben besprochen wurde, in Wasser breiig zerfallen, wobei der Brei bald infolge massenhaft sich bildender sperrig ineinandergreifender Gipsnädelchen erstarrt, erhärten die faserigen, schön seidenglänzenden Pseudomorphosen von Halbhydrat, die z. B. im verschlossenen Gefäß bei Gegenwart von H_2O unter 10 Atmosphären Druck erzeugt wurden, langsam bei vollständiger Erhaltung der Form des so gebrannten Stückes. Wie die Wasserbestimmung zeigte, bestehen letztere Pseudomorphosen trotz dieses etwas verschiedenen Verhaltens aber auch aus Halbhydrat. Bei erst teilweise entwässerten G.-Platten verläuft gewöhnlich die Begrenzung der Faserbündel an den Enden parallel der Kante der Längsfläche gegen (111); die Gestalt dieser langgestreckten Gebilde steht somit in Beziehung zu den von den gleichen Kanten begrenzten Baumhauer'schen Ätzfiguren. Die Fasern und Lamellen liegen, sofern nicht Bündel und Garben entstanden, genau parallel der Vertikalaxe des G.

Heiße konz. $MgCl_2$-Lösung oder $NaCl$-Lösung bewirken Entwässerung des G. unter Halbhydratbildung, wobei sich Kryställchen in gewöhnlich regelmäßiger Anordnung (die sich mit der Struktur der Brennfiguren in Beziehung bringen läßt) ausscheiden. Darüber wird noch weiter unten gesprochen werden.

Bereits mit Weiß'schen Figuren verzierte, also leicht angebrannte Spaltplatten, in solch heiße Salzlösungen für ganz kurze Zeit (einige

---

1) l. c. S. 5.

Secunden) eingelegt, zeigten ein deutliches Wachsen der Brennfiguren unter Verdickung und Verlängerung der dieselben erfüllenden zarten Fasern zu deutlichen Nadeln und Säulchen des Halbhydrats.

In verd. H_2SO_4 von Zimmertemperatur sind die Weiß'schen Flecke längere Zeit haltbar, ja zeigen gleichfalls Wachstumserscheinungen gewöhnlich in der Weise, daß die vier dreieckigen Sektoren zu Rhomben oder Quadraten sich entwickeln (vgl. Fig. 1, 6, Taf. II).

Jähes Erhitzen an offener Flamme z. B. mit dem Lötrohre überzieht die Spaltflächen von G. wie mit einem dünnen, emailartigen Schleier, der zwischen gekreuzten Nicols bei Einschiebung der Probeplatte Rot I. Ord. sich als aus feinen, parallel [1]) der c-Axe gelagerten, dicht aneinander geschmiegten Fäserchen gewebt erweist.

In Löchern dieses Überzuges sowie auch in denselben eingeschlossen liegen Weiß'sche Flecke. Ohne Analysator betrachtet, ist der zarte Überzug leicht bräunlich trübe infolge der Pigmentierung mit feinstem weißem Staub. — Bei Einlegen dieses Präparates durch wenige Minuten in kochend heiße konzentrierte und mit $CaSO_4$ gesättigte $NaCl$-Lösung reiften die feinen, einzeln kaum sichtbaren Fasern zu deutlichen Kryställchen aus, desgleichen die Weiß'schen Sterne in der bereits früher geschilderten Weise.

Nicht selten sind die Weiß'schen Verwitterungsfiguren in sanft geschwungenen bis stärker gekrümmten Linienzügen, die regellos die Fläche bedecken, angeordnet. Man wird nicht fehlgehen, dieselben mit Unhomogenitäten, z. T. auch mit erst durch das Brennen sichtbar gewordenen Kratzern in Verbindung zu bringen. Sie werden übrigens nicht bloß auf der Oberfläche, sondern auch an Spaltrissen nach (010) im Innern der Platte beim Brennen sichtbar (vgl. Fig. 6, Taf. I).

An Spaltblättchen des G. vom Montmartre, die etwas spröder sind als diejenigen anderer Herkunft, wurde das Entstehen der Verwitterungsfiguren näher untersucht. Die Blättchen wurden kurz an offener Flamme erhitzt.

Als erste Andeutung einer Weiß'schen Figur war dann unter Mikroskop besonders nach Benetzen der Fläche mit etwas Öl ein kurzer Riß nach oder nahe der c-Axe, häufig gekreuzt von zwei Diagonalrissen, nicht selten letztere allein, entstanden (Fig. 1, 1—3, Taf. II). Durch weiteres Aufklaffen dieser Risse und Hervorwuchern des Halbhydrats reifen die Verwitterungsfiguren heran, ihre Gestalt kann in der in Fig. 1, 4—8, Taf. II, angegebenen Weise variieren. Möglicherweise sind die auftretenden Risse ausgelöste Spannungen der Oberfläche beim Erhitzen. Über den Verlauf der Risse bei reifen Figuren ist bereits oben gesprochen worden.

---

1) Ob genau parallel oder um einen kleinen Winkel verschieden von dieser Richtung, ist wegen der Feinheit dieser Bildungen nicht gut zu entscheiden, wahrscheinlich dürfte aber die Tendenz, aus der c-Axe etwas nach rückwärts zu neigen, auch hier vorhanden sein.

Im Innern desselben Präparates gleichzeitig mit den Figuren der Oberfläche bildeten sich Umkrystallisationen infolge von Entwässerung (Umschmelzung), die in Fig. 1, 9—14, Taf. II, abgebildet sind. Teils entstanden äußerst dünne, wie Krystallblättchen aussehende Gebilde, deren Umriß häufig der Begrenzung von {010} durch die Kanten von {110} und {111} entspricht. Daneben finden sich derbere Fasern sowie Büschel von solchen; alle diese Bildungen sind leicht bräunlich getrübt infolge feinster Pigmentierung, und gewöhnlich von einer allerdings nicht immer gut sichtbaren, in einiger Entfernung ringsum verlaufenden zarten Linie umschlossen. Der so gebildete Hof um die oder das zentral gelegene Kryställchen ist bei derberen Bildungen dieser Art im durchfallenden Licht unter dem Mikroskop bei Betrachtung ohne Analysator öfter hellgelblichbraun.

Diese Höfe sind nichts anderes als Löcher in der äußerst dünnen G.-Lamelle nach (010), in der die Kryställchen der wasserärmeren Substanz durch eine Art Umschmelzprozeß sich gerade ausschieden, wobei der G. in einem gewissen Umkreis aufgezehrt wurde. Damit vergleichbare Erscheinungen sind nicht selten; verwiesen soll z. B. werden auf das in Lehmann's Molekularphysik Bd. I, S. 667 (Fig. 300) abgebildete Krystallblättchen von Eisenchlorür, in dem beim Erhitzen in runden Löchern gesetzmäßig angeordnete Krystalle des wasserärmeren Salzes durch Umschmelzung entstanden. Gesteigerte Löslichkeit bei Gegenwart von Halbhydratkryställchen zeigte sich auch an G.-Krystallen, die tagelang in heißer, an $CaSO_4$ gesättigter Kochsalzlösung gehalten wurden. Die am G. sich ausscheidenden $CaSO_4 \frac{1}{2} H_2O$-Krystalle senkten sich mit zunehmender Größe in den Wirt ein, förmliche Trichter aus dessen Körper herausfressend.

Die derberen Fasern und Nadelbüschel (Fig. 1, 13, 14, Taf. II), wie sie besonders bei Entwässerung im Ölbade oder Autoklav entstehen, sind, wenn frisch, unter dem Mikroskop leicht bräunlich getrübt (Pigmentierung) und geben zwischen gekr. Nicols lebhafte Interferenzfarben mit der dem Halbhydrat entsprechenden optischen Orientierung (γ in der Faseraxe). In durch längere Zeit aufbewahrten Präparaten waren aber diese Bildungen (besonders die Fasern) bis auf einen schmalen Randsaum unter Erfüllung mit weißem, feinem Pulver zersetzt und dadurch schwer bis undurchsichtig geworden (Fig. 1; 15, Taf. II).

Die Ursache dieser Zersetzung mag darin liegen, daß mechanisch Wasser zwischen den Fasern zurückgehalten wird, das zur G.-Bildung Veranlassung geben kann; auch ist Halbhydrat nach Vant'Hoff[1]) geneigt, unter Bildung von $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ und $CaSO_4$ sich zu zersetzen.

Den Weiß'schen und verwandten Figuren ähnliche Aggregate entstehen als erster Anflug beim Einlegen von G.-Krystallen in konz. H_2SO_4[2]).

1) l. c. S. 4.

2) Vgl. der Verf.: Über die Ätzung von Gips mit konz. H_2SO_4 in Tschermak's Min. petrogr. Mitt., 1914.

Auch bei G.-Platten, die längere Zeit (etwa 1 Stunde) in konz. H_2SO_4 von Zimmertemperatur lagen, hatte die längs Spaltrissen nach (010) eingedrungene Säure die Bildung von parallel der *c*-Axe gelagerten Nädelchen sowie Gruppierung von Krystallnadeln zu zierlichen vierstrahligen Sternen bewirkt — das Bild, das sich dann unter dem Mikroskop bot, glich dem der Fig. 8, Taf. I. Ob Halbhydrat oder wasserfreies $CaSO_4$ in letzterem Falle vorlag, blieb unentschieden; wahrscheinlicher ist die Annahme, daß Anhydrit in dieser Form auskrystallisierte.

Ähnliche Figuren entstehen bei kurzem Einlegen (wenige Minuten) von Spaltplatten in heiße konz. $NaCl$ oder $MgCl_2$-Lösung. Fig. 7, Taf. I, zeigt dünne Halbhydratlamellen in ihrer Streckungsrichtung parallel der Kante von {110} gegen (010) gelagert, während die Abschrägung an den Enden der Trace von (111) auf (010) entspricht. Es ist dieselbe Form, die bereits früher als häufig bei den parallel *c* gefaserten Lamellen angegeben wurde und mit der Gestalt der Baumhauer'schen[1]) Ätzgrübchen auf der gleichen Fläche des G. in engster Beziehung steht. In Fig. 8, Taf. I, sind Sterne von Halbhydrat über die Fläche verstreut gewachsen; zwei zueinander normale Richtungen, von denen eine parallel der *c*-Axe liegt, sind dabei wieder besonders bevorzugt.

Bleiben die Präparate etwas länger in den heißen Salzlösungen, so werden die Halbhydratbildungen an der Oberfläche derber und rücken dicht aneinander, wodurch die Fläche schließlich wie mit Halbhydratnadeln überschüttet aussieht; immer bleibt aber die *c*-Axe als bevorzugte Richtung der Anlagerung der Nadeln des wasserärmeren Salzes erkennbar.

Zur Bildung von frei in Spaltrissen eingelagerten Halbhydratkryställchen kommt es auch zuweilen beim Entwässern von G.-Platten im Ölbade. Fig. 4, Taf. I, zeigt in dem mit einem * inmitten bezeichneten größeren Feld einen dichten Filz von regellos gelagerten $CaSO_4 \frac{1}{2} H_2O$-Kryställchen; auch die hellen Streifensysteme parallel der *c*-Axe, die aus derselben Verbindung bestehen, sind in einer breiten Zone (auf dem Bilde von links oben nach rechts unten verlaufend) mit solchen kleinen, nicht orientierten, schwebend gebildeten Nädelchen durchspickt und infolge dieses Substanzverlustes vielfach dort eingeschnürt.

Man stellt sich im allgemeinen den Verwitterungsvorgang eines krystallwasserhaltigen Salzes so vor, daß an gewissen Stellen der Oberfläche geringe Wassermengen (kondensierte Luftfeuchtigkeit, Flüssigkeitseinschlüsse) den Zersetzungsvorgang einleiten. Unter Vermittlung des Lösungsmittels geht der Umkrystallisationsprozeß vor sich, der zur Ausscheidung einer bei den herrschenden Tensionsverhältnissen stabilen wasserärmeren Verbindung unter Aufzehrung der ursprünglichen führt. Das aus der verwitternden Substanz freiwerdende Wasser ergänzt dabei das verdampfende

1) Sitzber. bayr. Akad. d. Wissensch. Math.-phys. Kl. 1875, 5, 169.

Lösungsmittel. Dieses Verstäuben unter Vermittlung eines Lösungsvorganges soll auch die Verwandtschaft zwischen Ätzfiguren und Verwitterungsfiguren bedingen. Letztere enthalten nicht immer die neugebildete Substanz in deutlich krystallisiertem Zustande, sondern zu losem, feinem Pulver zerfallene Massen begleiten öfter die deutlich krystallinen Neubildungen, ja treten zuweilen vollends an deren Stelle (eigentliche Verstäubung). Auch beim G. fehlen pulverige Ausscheidungen in den Verwitterungsfiguren niemals. Die Natur derselben läßt sich schwer feststellen, höchstwahrscheinlich besteht das Pulver aus Halbhydrat, das sich beim Krystallisationsprozeß des übrigen verspätet hat, doch mag auch etwas Anhydrit mit vorkommen. Die Weiß'schen Figuren entstehen in ihrer typischen briefkuvertartigen Form nur an der Oberfläche oder an Stellen im Innern eines Krystalls, wo für normales rasches Absieden des Krystallwassers gesorgt ist. Ihre Form zieht sich nach der c-Axe in die Länge, ja geht in faserige Lamellen, die längs dieser Richtung im Krystall fortwachsen, über, wenn die Hitze, die das Krystallwasser austreibt, zu jäh einsetzt und besonders wenn durch äußeren Überdruck oder durch Verzögern der Wasserabgabe über den normalen Siedepunkt es zu einer Art Ausschmelzung des Krystallwassers bis zum Halbhydrat kommt.

Im Augenblick der Wasserabgabe ist (besonders wegen der Form der im Innern von teilweise entwässerten Platten entstehenden Krystallneubildungen) die Annahme einer momentanen Verflüssigung des G. in seinem Krystallwasser am naheliegendsten, wobei sofort Halbhydrat auskrystallisiert, während das überschüssig gewordene $\frac{3}{2} H_2O$ entweicht; je langsamer dies letztere geschieht, um so vollständiger und ausgeprägter wird die Krystallisation des Halbhydrates erfolgen können. Daß bei dem Umschmelzungsprozeß die Gestalt der Baumhauer'schen rhomboidal begrenzten Ätzfiguren sich gerne zeigt, ist nur natürlich. Da die entschiedene Neigung besteht, die neugebildeten Halbhydratfäserchen parallel der c-Axe des G. einzustellen, erscheinen die Baumhauer'schen Figuren mit diesen eng verschmolzenen feinsten Fasern häufig ausgelegt und erwecken dadurch den Eindruck einheitlicher Krystallblättchen. Eine Trennung zwischen diesen Bildungen und den daneben vorkommenden idiomorphen, schwebend entstandenen $CaSO_4 \frac{1}{2} H_2O$-Krystallen ist wegen der Kleinheit derselben allerdings nicht immer gut durchzuführen.

Während im Innern der G.-Krystalle (von Spaltrissen abgesehen) der Zwang, nach der c-Axe zu wachsen, für das auskrystallisierende Halbhydrat entschieden überwiegt, wodurch die bis zentimeterlangen Faserbündel und Lamellen entstehen, wachsen aus den Diagonalrissen an der Oberfläche die $CaSO_4 \frac{1}{2} H_2O$-Nädelchen gewöhnlich in zwei zueinander normalen Richtungen hervor. In der Richtung angenähert normal zur Vertikalaxe des G. macht das Wachsen aber allem Anschein nach größere Schwierigkeit, die

Halbhydratfasern sind wirr, und häufig ist das feinstpulverige Pigment in den beiden Feldern, die normal zur c-Axe struiert sind, in größerer Menge vorhanden als in den zwei anderen Sektoren, wo die aufgehenden Kryställchen weniger Widerstand fanden. Im allgemeinen ist die Durchstäubung der Weiß'schen Figuren ungleich stärker als die der Entwässerungsfiguren im Innern, was wieder auf das raschere Verdampfen des Lösungsmittels an der Oberfläche zurückgeht. Ob bei dem Umschmelzungsprozeß, der zur Verständlichmachung der Bildung der Brennfiguren angenommen wurde, zuerst ein Zerfall des G. in $2 H_2O$ und $CaSO_4$ (lösl. Anh.) erfolgt, welch letzteres gewissermaßen im status nascendi Wasser bis zum Halbhydrat wieder aufnimmt, ist nicht unwahrscheinlich. Nach Van t'Hoff und Mitarbeiter[1]) liegt der Umwandlungspunkt G.-löslicher Anhydrit tiefer als der G.-Halbhydrat. Der lösliche Anhydrit ist aber ein äußerst hygroskopischer Körper, dessen Kryställchen beim Befeuchten mit Wasser sofort zu Halbhydrat werden, wobei sie Formen annehmen ähnlich Figur 1, 12, Taf. II.

Bei und unterhalb 100° C. entstandene Verwitterungsflecke.

Spaltplatten von G. aus Kommern, die einige Stunden im Exsikkator bei + 80° C. über konz. H_2SO_4 gehalten wurden, waren oberflächlich leicht milchig getrübt. Unter dem Mikroskop bei Ausschaltung des Analysators löste sich der Schleier in zahlreiche stark bräunlich-trübe (also reichlich mit feinstem Staub erfüllte) rundliche Verwitterungsflecke auf, die eine nähere Struktur nicht erkennen ließen. Nach Aufhellung mit Öl und Beobachtung zwischen gekreuzten Nicols bei Dunkelstellung des G. zeigte jeder dieser winzigen Verwitterungsflecke (sofern nicht durch Verschmelzung mehrerer Störungen eintraten) einen kräftiger (Weiß I. O.) leuchtenden Kern von elliptischer oder abgerundet rhomboidaler Gestalt. Denselben umsäumte ein weniger heller Hof, der angenähert rhomboidalen Umriß hatte, wobei die Tendenz der Einstellung parallel den Kanten gegen (110) und (111) unverkennbar war (Fig. 4, Taf. II). Gewöhnlich zeigt der Kern zwei sich kreuzende Risse; nach dem optischen Verhalten muß er nach der c-Axe des G. parallelfaserig sein, während die Hülle normal dazu struiert ist. Gegen Wasser sind diese Figuren widerstandsfähiger als die Weiß'schen, doch wurden etwa 1/4 Stunde nach Zugabe des Wassers auch sie völlig unter Gipsabscheidung verwischt.

Derselbe Versuch, an anderen Spaltplatten, aber bei + 100° C. wiederholt, lieferte die gleichen den Weiß'schen Figuren verwandten Verwitterungs-

1) l. c. S. 4.

flecke. Auch war die bereits bei den Weiß'schen Figuren erwähnte Aneinanderreihung derselben zu Schnüren gut zu erkennen (Fig. 6, Taf. I). Bloß nach der *c*-Axe feinst gefaserte Flecke, die durch Verschmelzen stellenweise eine einheitliche, sehr dünne Decke am G. bildeten, entstanden an einer Spaltplatte, die 12 Stunden lang im Exsikkator über H_2SO_4 bei + 50° C. langsam verwitterte.

Spaltblättchen (G. aus den tertiären Tonen von Mraiditz in Böhmen), die im zugeschmolzenen Glasrohr, in welchem mit H_2SO_4 getränkte Glaswolle sich befand, durch 2 Stunden bei + 90° C. entwässerten, hatten Verwitterungsfiguren von Gestalt nach der *c*-Axe gestreckter Baumhauer'scher Ätzfiguren erhalten. Spaltstücke von Kommern, die in stark verdünnte H_2SO_4 vorerst rasch eingetaucht und dann im Exsikkator mit Schwefelsäure als Trockensubstanz bei 100° C. belassen wurden, zeigten weiße Trübung. Unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols nach Aufhellung des Präparates mit Öl war die Oberfläche feinst aggregatpolarisierend, sofern nicht größere Verwitterungsflecken von Gestalt manchmal bis zu Ellipsen abgerundeter Baumhauer'scher Figuren gewachsen waren. Nach den Diagonalen war in letzteren zuweilen eine Teilung in vier Segmente zu sehen, entsprechend vier aneinandergedrückten Büscheln feinster, gerade auslöschender, aus dem Zentrum hervorgesproßter Fasern (vgl. die Flecke in Mitte der Fig. 3, Taf. II).

G.-Krystalle, in warme verd. H_2SO_4 einige Zeit eingelegt, bekamen eine weiße, aus normal zur Oberfläche gewachsenen, eng aneinanderschließenden Fasern bestehende Rinde von wasserfreiem $CaSO_4$. Präzipitierter Gips, der, mit sehr stark verd. H_2SO_4 angerührt, nachher im Trockenschrank bei + 100° C. längere Zeit verblieb, entwässerte vollständig. Diese beiden Ergebnisse sprechen dafür, daß die zuletzt gekennzeichneten Verwitterungsfiguren, die auch gegen Wasser ziemlich widerstandsfähig sind, aus wasserfreiem $CaSO_4$ wenigstens teilweise bestehen. Ganz ähnliche, doch viel größere, abgerundet rhomboidal umgrenzte Flecke bilden sich beim längeren Einlegen von G.-Krystallen in konz. H_2SO_4 dann, wenn deren lösende Wirkung zu erlahmen beginnt und die wasserentziehende in den Vordergrund tritt (Fig. 5, Taf. II). Diese Flecke greifen etwas in Tiefe und sind infolgedessen im Kern vollständig weiß undurchsichtig und nur randlich durchscheinend. Sie bestehen aus Aggregaten von wasserfreiem $CaSO_4$ [1]; die Struktur ist, wie die Beobachtung im auffallenden Lichte zeigt, blättrig faserig, öfters mit der Tendenz zur Ausbildung von vier Sektoren, zwischen den Diagonalen; gewöhnlich ist aber die Hauptmasse der Flecke parallel der *c*-Axe gewachsen, worüber das eingeschobene Probeblättchen Rot I. Ordnung bei Stellung der angeätzten Platte auf Dunkel leicht orientiert.

---

1) Vgl. d. Verf. in Tschermak's Min. petrogr. Mitt. 1914.

Schöne Umkrystallisationen auf (010) wurden durch Einwirkung von H_2SO_4-Dämpfen auf die Spaltplatten erhalten, wenn letztere keine höheren Temperaturen als 40—60° C. annahmen (Fig. 2, 4, 5, Taf. II).

Zu elliptischen Verwitterungsflecken sowie zu Formen ähnlich bis identisch jenen, die beim leichten Anbrennen im Innern von G.-Krystallen entstehen, gelangt man bei folgender Versuchsanordnung.

In ein etwa 8 cm hohes Becherglas kamen einige cm³ wenig mit H_2O verdünnter H_2SO_4. Die Gipsplatte wurde auf den Rand des Becherglases mit Hilfe zweier Objektträger horizontal aufgelegt, ohne aber dadurch das Gefäß zu schließen, so daß die beim Erhitzen der verd. H_2SO_4 entweichenden Dämpfe das Präparat gut umspülen konnten. Ein Termometer gab die Temperatur der nächsten Umgebung des G. an.

Beim vorsichtigen Erwärmen der Säure kochte vorerst das überschüssige Wasser ab, dabei etwas H_2SO_4 mitnehmend. Mit dem Aufhören des Siedens stellten sich recht unvermittelt auf dem G., und zwar auf der nach oben gerichteten Fläche besonders deutlich erst einzelne, bald ganze Scharen kleiner elliptischer weißer Flecke ein, die, wurde der Versuch nicht abgestellt, bald zu einem mattemail glänzenden Überzug verschmolzen. Sollten schöne scharfe Flecke entstehen, durfte die Temperatur des G. nicht viel über + 60° C. hinausgehen, da sich sonst die ganze Fläche, bevor noch die Flecke entstehen, bereits zu stark trübt. Wurde der Versuch noch vor Auftreten der Flecke unterbrochen, so erwies sich die Oberseite der Platte mit äußerst zarten, ungemein dünnen Krystallblättchen und ähnlich aussehenden Neubildungen oft eng aneinanderschließend überwachsen. Die obere Hälfte der Fig. 2, Taf. II, zeigt diese zierlichen Formen. Es sind kleinste doppelbrechende Blättchen, nicht selten verzwillingt, von einer zarten Linie eingefaßt, die den Bereich angibt, aus dem die G.-Substanz aufgebraucht wurde. Die Kryställchen sind häufig parallel der c-Axe des G. mit einem Kantenpaar eingestellt, doch ist dies nicht allgemeine Regel. Beim Weiterwachsen bleibt ihre ursprüngliche Anlage gewöhnlich sichtbar; es entstehen dadurch beiderseits an den Enden verdickte Formen oder solche, wo im Zentrum der dünnen Tafel, die über die G.-Fläche fortwächst, der Keim erhalten ist. Die größeren Täfelchen folgen in ihrem Umriß den Kantenrichtungen von (110) und (111) (Baumhauer'sche Ätzfigur); sie sind somit, obgleich sie optisch einheitlich reagieren, nicht als durch eigenen Antrieb begrenzte Krystalle anzusehen. Unter dem Mikroskop ohne Analysator betrachtet, sind die zuletzt geschilderten größeren Krystallhäute lichtbräunlich gefärbt infolge feinster Pigmentierung. Diese Imprägnierung ist aber nicht immer gleichmäßig verteilt, sondern nicht selten schichtenweise kräftiger ausgesprochen, wodurch ganze Systeme fast farbloser und wieder mehr brauner Anwachsstreifen entstehen. An einzelnen frischen Präparaten wurden diese hautdünnen Umkrystallisationen der G.-Oberfläche beim Anfeuchten mit

Wasser momentan stark trübe und feinfaserig, bisweilen unter Aufbersten an den Enden (vgl. Fig. 2, 1—3, Taf. II).

Dieses Verhalten spricht für löslichen Anhydrit, dessen Kryställchen sich bei Berührung mit Wasser in ganz analoger Weise sofort verändern. Für die widerstandsfähigen Täfelchen, die viel häufiger anzutreffen sind, und die selbst bei mehrstündigem Feuchthalten sich nur wenig zersetzten, wird unlöslicher Anhydrit anzunehmen sein.

Außer den zarten Blättchen treten besonders im Zeitpunkt, der für die Entstehung der elliptischen Flecke günstig ist, kräftigere, schon recht lebhafte Interferenzfarben gebende blätterig-faserige Aggregate auf. Dieselben sind oft von der Form nach der c-Axe des Gipses gestreckter, dem Umriß der Spaltplatte nachstrebender schiefer Kreuze (Fig. 6, Taf. II). — Durch Vergrößerung und Verschmelzung dieser Verwitterungsfiguren unter Abrundung entstehen dann elliptische Flecke.

Ohne Analysator betrachtet sind diese Verwitterungsellipsen (Fig. 7, Taf. II) im Mikroskop an den Rändern durchsichtig bis durchscheinend, gegen das Zentrum zu werden sie undurchsichtig. Zwischen gekreuzten Nicols zeigt sich blätterig faserige Struktur vorwiegend nach der c-Axe des G. eingestellt; Doppelbrechung kräftig, γ' in der Faseraxe. Sie sind mit freiem Auge bereits deutlich sichtbar. Bei Betrachtung mit der Lupe sind sie weiß mattemailglänzend und als Ganzes etwas in die (010)-Fläche eingesenkt. Die Mitte der Ellipse ist häufig durch einen rauhen kleinen Fleck gekennzeichnet.

Gegen Wasser sind dieselben recht widerstandsfähig, was dafür sprechen würde, sie hauptsächlich für unlöslichen Anhydrit zu halten.

Die anscheinend unveränderte bis leicht trübe Oberfläche zwischen den elliptischen Verwitterungsflecken zeigt sich gewöhnlich mit den eingangs beschriebenen zierlichen Umkrystallisationen (besonders denen der Fig. 3, Taf. II) ausgepflastert.

Die Erklärung des Auftretens der Ellipsen bei der geschilderten Versuchsanordnung mag die folgende sein. Das zuerst abkochende Wasser betaut die Oberfläche mit feinst verteilter, mitgerissener, verdünnter H_2SO_4, ja imprägniert sie förmlich damit vielleicht unter leichtem Aufquellen. Ist aller Wasserdampf aus der H_2SO_4 ausgetrieben, so werden unter der jetzt einsetzenden austrocknenden Wirkung der nahen Schwefelsäure die vorerst durch die verd. Säure gesäten Keime des wasserärmeren $CaSO_4$ aufgehen können, die dann weiter zu den elliptischen Flecken auswachsen. Es ließ sich diese Anschauung dadurch bestätigen, daß G.-Platten mit sehr verdünnter H_2SO_4 noch vor Auftreten der Ellipsen an einigen Stellen befeuchtet wurden. An diesen Orten entstanden dann, sobald das Trocknen einsetzte, die Verwitterungsflecke, allerdings stark gehäuft und vielfach ineinandergeflossen.

Diese Verwitterungsellipsen sind mit denjenigen, die Pape am Gips von Walle beschrieb, vergleichbar, ja vielleicht identisch. Dieser Autor erhielt seine Figuren allerdings unter einfacheren Bedingungen durch bloßes Halten der Präparate in Exsikkatoren, bei erhöhter Temperatur (aber auch unter 100° C.). Versuche, die Pape'schen Ellipsen auf diesem Wege nachzuahmen, mißlangen den später mit dieser Frage sich Beschäftigenden. Es erscheint daher nicht unwahrscheinlich, daß die von Pape verwendeten Gipskrystalle feinste Einschlüsse [1]) verwitterter Kiese und dadurch Spuren von freier H_2SO_4 enthielten, welche die Entwässerung unter Bildung der elliptischen Flecke beim Erwärmen einleiteten. Pape brachte seine Verwitterungsellipsen, wie bereits erwähnt wurde, mit einem Verwitterungsellipsoid in Verbindung. Spätere Autoren sprachen sich teilweise gegen ein solches aus, wie z. B. Gaubert [2]), andere Forscher wie Exner [3]), Schrauf [4]), brachten die elliptischen Formen mit der Härte, beziehungsweise der Spaltbarkeit in Zusammenhang.

Nach Pape ist der Winkel der großen Axe seiner Ellipsen gegen die Vertikale um 40° 32′ verschieden, und zwar weist die erstere in den spitzen Winkel der durch die Kanten von (110) und (111) begrenzten Spaltplatte.

Bei den vom Verf. erhaltenen Ellipsen war dieser Winkel durchweg geringer, ja bei tadellos ausgebildeten, augenscheinlich nicht durch störende Momente aus der Richtung gekommenen Ellipsen fiel deren Großaxe so gut wie zusammen mit der *c*-Axe, will man von Schwankungen bis zu 5° absehen. Dieses geringe Abweichen von der Vertikalen folgte überdies nicht einem bestimmten Sinn, sondern nach rechts oder links. Auch war das Axenverhältnis der Flecke wohl auf ein und derselben Platte ein ziemlich konstantes, aber nicht bei verschiedenen Präparaten untereinander dasselbe (vgl. Fig. 7, 8, Taf. II).

In vorliegender Arbeit ist die Auffassung vertreten und durch Beobachtungen gestützt, daß die Ellipsen abgerundete, nach Art der Baumhauer'schen Figuren begrenzte Verwitterungsflecke seien (vgl. die förmliche Entwicklungsreihe Fig. 5, 7 und 8, Taf. II).

Die Baumhauer'schen Figuren haben nicht durchwegs gleiche Gestalt, sondern variieren etwas in der Weise, daß längs den Kanten parallel (110) eine größere oder kleinere Streckung der Ätzgrube Platz greift. Eine bestimmte Abhängigkeit von der Tracht und dem Fundorte konnte aber bei mehreren Ätzversuchen an G.-Platten nicht aufgefunden werden, sondern

---

1) Einschlüsse von Eisenkies sind nach Hammerschmidt l. c. nichts Seltenes, was nicht zu verwundern, da G. besonders in Kalkböden direkt unter Einfluß der aus z. B. Markasitkonkretionen bei der Zersetzung frei werdenden H_2SO_4 sich bildet.

2) l. c.

3) Untersuchungen über die Härte an Krystallflächen. Wien 1873, 162.

4) Physik. Min. 2, 53.

am selben Präparat waren die verschieden verzerrten Grübchen sichtbar. Dadurch war die Erklärung des ungleichen Axenverhältnisses der Verwitterungsellipsen verschiedener Krystalle auf diesem Wege abgeschnitten.

Wahrscheinlich beeinflussen die Versuchsbedingungen in erster Linie die Gestalt der elliptischen Flecke, es sei nur auf die bei den Weiß'schen Figuren näher ausgeführte Tendenz der Streckung nach der Vertikalaxe, z. B. bei vehement einsetzender Wasserabgabe, hingewiesen.

Abgerundete Ätzfiguren entstehen z. B. durch Konzentrationsänderung des Lösungsmittels, sie mögen sich aber auch bilden können, wenn das angreifende Agens von einer Beschaffenheit ist, daß es nicht zur Aufreißung der Flächen größten Lösungswiderstandes kommen kann. In einem solchen Falle kann die Auflösung in verschiedenen beliebigen Richtungen entsprechend der Löslichkeit in denselben fortschreiten[1]. Auch bei in Umwandlung unter Wasserabgabe befindlichen Flächen könnte bei dafür günstigen Bedingungen der an einzelnen Punkten einmal eingeleitete Prozeß nach jeder Richtung mit der dieser zukommenden Geschwindigkeit verlaufen, ohne daß Kanten sich zu zeigen brauchten. Lehmann[2] hält dafür, daß, wenn auch keine Tendenz zur Bildung von Ätzfiguren vorhanden wäre, die Verwitterungsfigur in ihrer Form mutmaßlich von der Kapillaritätskonstante der Krystalloberfläche nach verschiedenen Richtungen abhängig wäre, »weil die Flüssigkeit dementsprechend das Bestreben hat, sich auf der Krystalloberfläche verschieden weit auszubreiten«.

Die Verwitterungsfiguren, die hier geschildert wurden, entwickeln sich vorwiegend ohne, die Verwitterungsflecke, die in konzentrierter H_2SO_4 entstehen, ausgenommen, von der zarten Lamelle nach (010), auf der sie entstanden, auf benachbarte Schichten weiter in die Tiefe überzugreifen.

Zum genaueren Studium der Verwitterungsfiguren auf anderen Krystallflächen des G. stand zu wenig günstiges Untersuchungsmaterial zur Verfügung. Soweit solche zufällig zu sehen waren, sprach bei ihrer Form die ausgezeichnete Spaltbarkeit nach (010) das entscheidende Wort und zeigten sich deshalb Verwitterungserscheinungen auf Prismen und Pyramiden sowie an beliebig herausgeschnittenen Flächen als mehr oder weniger feine weiße Strichelung parallel der Trace von (010).

Bei den Weiß'schen und verwandten Figuren baut Halbhydrat die Neubildungen vorwiegend auf; bei den unterhalb 100° C. gebildeten Verwitterungsflecken blieb die Entscheidung über die Natur der ausgewitterten Substanz manchmal offen, doch kann gesagt werden, daß wasserfreies $CaSO_4$ häufig als gegenwärtig angenommen werden muß, ohne daß ein teilweises Mitauftreten von $CaSO_4\frac{1}{2}H_2O$ deswegen verneint werden soll.

---

1) Findet z. B. statt bei der Lösung von G. durch konz. H_2SO_4.

2) Molekularphysik. 1889, 2, 57.

Die Untersuchung wurde an der Lehrkanzel für Mineralogie und Geologie sowie im Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule in Wien ausgeführt. Den Herren Professoren Hofrat Dr. F. Toula und Dr. M. Bamberger bin ich für das Überlassen aller Hilfsmittel zu herzlichem Dank verpflichtet.

23. September 1914.

Erläuterungen zu Tafel I und II.

Tafel I.

Figur 1.

G.[1]) von Kommern, vertikal in Quecksilber getaucht, das vorsichtig erhitzt wurde. Die abgebildeten Weiß'schen Figuren entstanden auf dem aus dem *Hg* herausragenden Ende der Platte knapp über der Tauchmarke. Aufn. zwischen gekr. Nikols bei Dunkelstellung des G.; Vergr. 34 fach.

Figur 2.

Dasselbe Präparat, aber nach Einschieben eines Gipsblättchens Rot I. Ord. (unter 45° gegen die Nikolschwing., und zwar von links unten nach rechts oben).

Figur 3.

G. von Kommern, in Paraffinöl bis zum Einsetzen der Wasserabgabe erhitzt. Sternförmige Verwitterungsfiguren vom Typus der Weiß'schen, an der Oberfläche, daneben aber und besonders im Innern der Platte auch langfaserige Neubildungen von Halbhydrat. Aufn. zwischen gekr. Nikols bei Dunkelstellung des G.; Vergr. 37 fach.

Figur 4.

G. von Kommern, in Paraffinöl am Objektträger und mit Deckgläschen belegt, durch Erhitzen teilweise entwässert. Umbildung zu langfaserigem Halbhydrat. Nebst den Fasern und Lamellen parallel der *c*-Axe des G. sind auch kleinste regellos gelagerte Kryställchen (offenbar auch $CaSO_4 \frac{1}{2} H_2O$) ausgeschieden zu einem förmlichen Filz in dem mit einem * bezeichneten Teil der Abbildung angereichert. Aufn. zwischen gekr. Nikols bei Dunkelstellung des G.; Vergr. 37 fach.

Figur 5.

G. von Kommern, bis zur Entwässerung einer heißen Kupferplatte aufgelegt. In die Länge gezogene Weiß'sche Figuren. Durch Hintereinanderschaltung derselben ist an einer Stelle (Mitte links oben) der Übergang zu den langfaserigen Halbhydratlamellen parallel der *c*-Axe des G. sichtbar. Die Figuren liegen auf der Oberfläche. Aufn. zwischen gekr. Nikols bei Dunkelstellung des G.; Vergr. 37 fach.

---

1) Gemeint sind hier wie bei allen folgenden Abbildungen Spaltplatten nach (010).

Figur 6.

G. von Kommern, 12 Stunden im Exsikkator über konz. H_2SO_4 bei + 50° C gehalten. Anordnung der Verwitterungsfiguren in Reihen und Schnüren. Aufn. zwischen gekr. Nikols bei Dunkelstellung des G.; Vergr. ungefähr 10fach.

Figur 7.

G. von Kommern, wenige Minuten in konz. $MgCl_2$-Lösung von ungefähr + 70° C eingelegt. Die entstandenen Entwässerungsfiguren sind stark nach der *c*-Axe des G gestreckt, an den Enden sind dieselben parallel der Kante von (111) abgeschrägt. Aufn. zwischen gekr. Nikols bei Dunkelstellung des G.; Vergr. 37fach.

Figur 8.

G. von Mraiditz, vorsichtig in konz. $MgCl_2$-Lösung erhitzt. Neben den Sternchen von Halbhydrat sind zahlreiche Leistchen und feine Faserbündel derselben parallel der *c*-Axe des G. entstanden. Aufn. zwischen gekr. Nikols bei Dunkelstellung des G.; Vergr. 37fach.

Tafel II.

Figur 1.

1—3 erste Anlagen der Weiß'schen Brennfiguren.

4 nur nach der *c*-Axe gefaserte, 5 typische, 6 durch Befeuchten mit H_2SO_4 ausgereifte, 7, 8 nach der *c*-Axe in die Länge gezogene und elliptisch abgerundete (8) Weiß'sche Brennfigur.

9—14 Ausscheidungen im Innern von bis zur beginnenden Entwässerung an der Luft erhitzten G.-Platten.

15 durch längeres Aufbewahren der Präparate im Kern zu weißem Pulver zersetzte feinfaserige Leiste 14.

Alle Figuren mit Ausnahme 7, 8 (G. von Kommern) an Spaltplatten des G. vom Montmartre (1—12 stärker vergr., 13—15 schwächer vergr.; die *c*-Axe des G. liegt parallel den längeren Seiten der Umrandung).

Figur 2.

Die Figuren in der oberen Hälfte der Abbildung entstanden auf G.-Platten, die über wenig verd. zum Kochen erhitzte H_2SO_4 gehalten wurden. In den weiter entwickelten ungemein dünnen, rhomboidal umgrenzten Formen ist die ursprüngliche Anlage (Kryställchen) zu sehen.

1, 2, 3 durch Befeuchten in mehreren Fällen sofort entstandene Faserung dieser Verwitterungsgebilde.

4, 5, 6 Büschel von zarten Krystallnadeln; sie bildeten sich bei Gegenwart von H_2SO_4-Dampf und bei nur geringer Erwärmung der G.-Platte. (Figuren 4—6 sind mäßig vergrößert, die vorhergehenden stärker, die *c*-Axe des G. ist parallel dem längeren Seitenpaar der Umrandung.)

Figur 3.

Entstehung elliptischer Verwitterungsfiguren durch Abrundung, teilweise auch Verschmelzung von rhomboidalen und sternartigen Bildungen. Die zwischenliegende G.-Oberfläche zeigt zahlreiche, oft dichtgedrängte, im Werden begriffene Flecke. Entwässert wurde durch Aussetzen von G.-Spaltplatten in Dämpfe einer wenig verd. H_2SO_4. Auch beim Anfeuchten der Platten mit stark verd. H_2SO_4 und darauffolgendem

mäßigen Erwärmen (bis 100°) im Exsikkator über H_2SO_4 entstanden durchaus ähnliche bis gleiche Bildungen. Mäßig vergr.

Figur 4.

G. von Kommern, einige Zeit bei + 100° C. im Exsikkator über konz. H_2SO_4 entwässert. Die Kernpartie (hell) der Verwitterungsflecke ist parallelfaserig nach der c-Axe des G. Die weit zarter ausgebildete Hülle ist normal zu dieser Richtung feinstfaserig gebaut. Aufn. zwischen gekr. Nikols bei Dunkelstellung des G. und Einschaltung eines Gipsblättchens Rot I. Ord. unter 45° zu den Nikolschwing.; Vergr. 170 fach.

Figur 5.

G. von Guntramsdorf, ungefähr 1 Stunde in konz. H_2SO_4 eingelegt. Die entstandenen Verwitterungsflecke sind weiß, faserig blätterig, vorwiegend nach der c-Axe des G. und greifen auch etwas in die Tiefe. Sie sind nur an den Rändern durchscheinend. Aufn. ohne Analysator; Vergr. 27 fach.

Figur 6.

G. von Mraiditz, über wenig verdünnte, zum Sieden erhitzte H_2SO_4 gehalten, wobei die Temperatur des Präparates nicht über + 60° stieg. Die Verwitterungsfiguren sind teilweise rhomboidal umgrenzt (kleine, helle Flecke in der Mitte des Bildes), vielfach aber zu mehr stern- bis garbenförmiger Gestalt ausgewachsen. In letzterem Falle zeigt sich auch die Tendenz, elliptische Form anzunehmen. Aufn. zwischen gekr. Nikols bei Dunkelstellung des G.; Vergr. 15 fach.

Figur 7.

G. von Mraiditz, bei gleicher Versuchsanordnung wie bei Fig. 6. Die elliptischen Verwitterungsflecke sind nur an den Rändern durchscheinend. Aufn. ohne Analysator; Vergr. 15 fach.

Figur 8.

G. von Kommern, einige Minuten über siedende, wenig verd. H_2SO_4 gehalten, die Temperatur des G. stieg nicht über + 50° C. Die Verwitterungsellipsen sind weiß, höchstens an den Rändern durchscheinend und faserig blätterig nach der c-Axe des G. gebaut. Die übrige Oberfläche ist mit einem zarten Verwitterungsschleier bedeckt, der aus zumeist eng aneinanderschließenden kleinen Entwässerungsfiguren gewoben ist. (Ellipsen wie übrige Fläche zeigen zwischen gekr. Nikols parallel der c-Axe des G. eine γ'-Richtung.) Aufn. ohne Analysator; Verg. 15 fach.

II. Opaleszierender Quarz.

Von

Ernst Kalkowsky in Dresden.

(Hierzu Taf. III.)

I. Opaleszierender Quarz.

Das Wesen der Abart Milchquarz ist in neuerer Zeit in Lehrbüchern und in vielen Abhandlungen völlig verkannt worden, denn »milchweißer«, »schneeweißer« Quarz ist nicht ohne weiteres als Milchquarz zu bezeichnen. Die alten Mineralogen nannten Milchquarz einen stark durchscheinenden bis durchsichtigen Quarz von dem Aussehen des Wassers, in dem wenige Tropfen Milch verrührt sind. Reinster Milchquarz ist frei von Einschlüssen und bietet auch unter dem Mikroskop keinerlei fremde Einlagerungen dar, während der milch- oder schneeweiße Quarz von Flüssigkeits- oder Gaseinschlüssen strotzt.

Der reine Milchquarz opalesziert, er zeigt das Tyndallphänomen: ein durch eine Linse einfallender Kegel von starkem Licht hebt sich von dem nur allgemein beleuchteten Teil heller ab. Die Opaleszenz kann sehr verschieden stark sein bis hinab zur Wahrnehmbarkeit nur vor dunkelem Hintergrund. Kräftig »milchiger« Quarz erscheint im durchfallenden Licht gelblich-bräunlich. Die Ursache der Opaleszenz des Quarzes sind wesentlich hypomikroskopische (ultramikroskopische) Dinge. Der Milchquarz kann aber auch so viel Flüssigkeits- bis Gaseinschlüsse enthalten, daß er dadurch undurchsichtig, milch- oder schneeweiß, wird; dieser soll in folgendem als weißer Milchquarz bezeichnet werden. Es bedarf besonderer Untersuchung, um zu entscheiden, ob ein weißer, spätiger Quarz, von dem man wirklich nichts Besonderes erwarten sollte, noch opaleszierende Substanz hat, oder ob gemeiner Quarz, d. h. durch Flüssigkeitseinschlüsse usw. getrübter Bergkrystall vorliegt. Da jedoch aller opaleszierende Quarz in größerer Menge nur in pegmatitischen Massen auftritt, so ist schon dadurch einigermaßen eine Anleitung zur Bestimmung weißen Quarzes als opaleszierend gegeben, falls nebenher auch reiner Milchquarz vorhanden ist.

Der opaleszierende Quarz ist farblos oder gefärbt, rauchquarzähnlich und bläulich etwa in den Farbentönen, wie sie bei Coelestin und Anhydrit vorkommen; die alten Mineralogen haben den bläulichen Milchquarz z. T. schon als Blauquarz bezeichnet. Die vornehmste, wenn man den Ausdruck gebrauchen darf, Abart des opaleszierenden Quarzes ist der von Werner als Abart eingeführte Rosenquarz. Milchquarz und Rosenquarz gehörten früher zu einer Einheit zusammen, und das ist in der Tat das Richtige. Es finden sich alle Abstufungen vom farblosen Milchquarz bis zum tiefroten Rosenquarz; wenn eine einige Millimeter dicke völlig durchsichtige Platte ganz farblos erscheint, kann ein Handstück desselben Vorkommens doch deutlich einen zarten rosaroten Ton zeigen. Es tritt ja auch der Rosenquarz meist in einzelnen Partien im farblosen (weißen) Quarz auf, der dann immer auch opaleszierender Quarz ist. Der Rosenquarz geht andererseits auch in Blauquarz über, und es finden sich Stücke mit einem Stich ins Bläuliche, wie auch wieder andere mit einem Stich ins Gelbliche; kräftig bräunlichrot ist er nur ausnahmsweise einmal.

Freie Krystalle von Milchquarz und von Rosenquarz gibt es nicht; die als solche angeführten Krystalle von Vurcha, Vorderindien, und aus Ungarn sind nicht opaleszierender Rosenquarz, sondern anderswie gefärbt, wie auch der sogenannte Rosenquarz von Långbanshytta in Wermland, Schweden, winzigen Partikeln von Mangansilikaten seine Färbung verdankt. Mir liegt nur ein einziges Stück von Rosenquarz vor, von der Langen Wand bei Iglau in Mähren, das eine größere Prismenfläche mit Streifung aufweist, so daß daraus orientierte Platten leicht geschnitten werden konnten. Es mag erlaubt sein, hier eine Beobachtung von Hunger in Passau vom Jahre 1795[1]) wörtlich wiederzugeben: »Obwohl ich schon mehr als tausend Stücke des bey Rabenstein brechenden Quarzes mit vieler Aufmerksamkeit betrachtet habe, so traf ich doch unter diesen allen nur erst ein einziges mit einer kleinen Höhlung an, worinn sich dieses Fossil zu Krystallen gebildet hatte. Diese sind meist sehr kleine sechsseitige Pyramiden, deren sich einige auch in eine Schärfe endigen, und zeigen da, wo sie aufsitzen, Anfänge zn sechsseitigen Säulen. Ihre äußere Oberfläche ist glatt, wenig glänzend, und von gelblich grauer Farbe, nur in frischen Bruche konnte ich bey einem verletzten Krystalle ein äußerst schwaches Rosenroth bemerken, welches sich aber (wie diess der Fall bey dem Muttergesteine zum Theil selbst ist) schon sehr stark ins weißlich Graue zieht«.

Erscheinungen, die im ultramikroskopischen Apparat an Krystallen von Rauchquarz aus Drusen im Granit zu beobachten sind, sollen hier nicht geschildert werden.

---

1) Neue Schriften der Gesellschaft Naturforschender Freunde zu Berlin I. Bd., S. 187.

Die meist sehr großen Körner von opaleszierendem Quarz sind optisch homogen, ohne Verzwillingung; ob sie rechts- oder linksdrehend sind, kommt für die vorliegende Untersuchung nicht in Betracht. Der Rosenquarz kann eine Felderteilung im großen aufweisen, auch Spindelstruktur kann er besitzen, wodurch die zu besprechenden Erscheinungen nur unbedeutend beeinflußt werden; dagegen gehören Pegmatitquarze mit starken sogenannten Pressungserscheinungen nicht zu den opaleszierenden.

Für die Untersuchung geeignetes, möglichst tadelloses Material zu erhalten, hat Mühe gekostet, und ich spreche allen, die mich dabei freundlich unterstützt haben, meinen verbindlichen Dank aus. Schöner Milchquarz, Blauquarz und Rauchquarz sind recht selten, von Rosenquarz aber ist es gelungen, mindestens 43 authentische Vorkommnisse zusammenzubringen. Es mag gleich bemerkt werden, daß es ganz unmöglich ist, die Herkunft irgendeines Stückes Rosenquarz nach dem Aussehen sicher zu bestimmen; auch die ultramikroskopische Untersuchung ergibt keine sicheren Merkmale. Es wurden 192 verschiedene Nummern von Pegmatitquarz von ungefähr 100 Fundpunkten untersucht; für die Arbeit lagen vor eine Anzahl von Dünnschliffen, 263 polierte dickere Platten, Parallelepipede und Würfel, die im mineralogischen und geologischen Institut der Technischen Hochschule angefertigt wurden, mehrere krystallographisch orientierte Zylinder, von Dr. Steeg und Reuter in Bad Homburg hergestellt, und 106 auserwählte Kugeln von 10 mm Durchmesser bis zu einer sehr schönen Kugel von dunklem Rosenquarz von 111 mm Durchmesser im Königlichen mineralogischen Museum in Dresden. Von einzelnen untersuchten Vorkommnissen soll das Nötigste am Ende der vorliegenden Abhandlung mitgeteilt werden; sonst kann die Darstellung meist allgemein gehalten werden. Von allem opaleszierenden Quarz ist aber doch der Rosenquarz der beste für Untersuchung im Seitenlicht, die allein imstande ist, die äußeren Erscheinungen, die opaleszierender Quarz zeigt, zu erklären. Die Ursachen der Opaleszenz sind auch die des Asterismus und der Lichtpole.

II. Asterismus.

Die seit alters als Asterismus bezeichnete Lichterscheinung wird durch Reflexion und Beugung einfallenden Lichtes an Dingen irgendwelcher Art, die krystallographisch geordnet in ihrem Wirte stecken, hervorgerufen. Die Zahl der Asterstrahlen hängt also ab von dem Aufbau des Wirtes aus Krystallmolekeln, und deshalb gehört zum Asterismus auch das Auftreten nur eines »Lichtkreises«, wie er auf Kugeln von brasilischem Aquamarin und Turmalin infolge hohler Röhren erscheint, die der Hauptaxe parallel verlaufen. Winzige Spältchen in einer Spaltungsplatte von klarem Gips erzeugen um eine kleine Lichtquelle einen vierstrahligen Stern mit schiefem Winkel; Zwillingslamellen in einem Plagioklas ergeben einen Strahl; Spindel-

struktur im Rosenquarz verstärkt den einen Strahl des sechsstrahligen Sterns; Flüssigkeitseinschlüsse in der Form des Wirtes erzeugen Asterismus im Apatit des Floitentales, im Kalkspat von Auerbach an der Bergstraße, im Knistersalz von Wieliczka und selten im Pegmatitquarz. Für mineralische Einlagerungen sind Sternsapphir (der »Asterstein«) und Glimmer aus Kanada die altbekannten Beispiele. In einem regulären Mineral wie Granat aber müssen gleichzeitig mehrere Schnittpunkte von Lichtkreisen vorhanden sein: hier nur von »Lichtkreisen« zu sprechen und die alte Bezeichnung »Asterismus« ganz zu unterdrücken, dürfte nicht nötig sein.

Hypomikroskopische (ultramikroskopische) nadelförmige Dinge, die ich Asteriten nenne, sind es, die den Asterismus des opaleszierenden Quarzes hervorrufen; auch im Mondstein und im klaren Cordierit von Ceylon habe ich sie gefunden, doch werde ich die Untersuchung dieser Mineralien nicht durchführen.

Gewöhnlich spricht man beim Sternsapphir und beim kanadischen Glimmer einfach von Asterismus und beobachtet ihn doch das eine Mal nur im auffallenden, das andere Mal nur im durchfallenden Licht. Es erscheint zweckmäßig, wie es sich im folgenden genauer ergeben wird, im Ausdruck zu unterscheiden zwischen Asterismus im auffallenden Licht, episkopischem Asterismus oder kurz Epasterismus und Asterismus im durchfallenden Licht, diaskopischem Asterismus oder kurz Diasterismus; die Lichtsterne sollen darnach als Epaster und Diaster bezeichnet werden; die einzelnen Lichtstreifen sind die Asterstrahlen. Die Unterscheidung erscheint besonders deshalb nötig zu sein, weil sich manche Erscheinungen im durchfallenden Lichte anders darbieten als im auffallenden. Auf einer Halbkugel von wenig schönem Sternsapphir erscheint als Epaster ein kurzarmiger Stern, während eine dünne Platte davon als Diaster sechs Strahlen zeigt, die erst eine Strecke vom Mittelpunkt entfernt anfangen. Schöner Sternsapphir zeigt übrigens durchaus drei volle »Lichtkreise« auf einer Kugel.

Der Epaster ist auf Kugeln oder mugeligen Körpern irgendwelcher Form zu beobachten, aber auch in allen Fällen auf ebenen Flächen, was bisher übersehen worden zu sein scheint. Hält man eine Platte von kanadischem Glimmer möglichst dicht ans Auge und läßt dabei das Licht von hinten her am Kopfe nahe vorbei auffallen, so sieht man den zwölfstrahligen Stern ebenso schön wie im auffallenden Licht. Bei der Beobachtung eines Epasters auf ebener Fläche werden die Strahlen breiter mit der zunehmenden Entfernung der Fläche vom Auge. Andererseits zeigt ein durch Biegung gekrümmtes Blatt von kanadischem Glimmer wenigstens Teile des Epasters bei Beobachtung aus einiger Entfernung.

Wegen größerer Lichtstärke, besserer Ausnutzung der Lichtquelle, ist am Diaster meist mehr zu beobachten als am Epaster; es treten gekrümmte Asterstrahlen auf bis zu geschlossenen Kurven, und alle Strahlen gehen

durch die Lichtquelle, auch beim regulären Granat. Die »Lichtkreise« aber sind in Wirklichkeit zunächst Lichtebenen, die sich nur beim Epaster oft nicht weit in das Innere erstrecken können, während sie beim Diaster stets durch das ganze Stück hindurchgehen.

Polyaster mag die Erscheinung eines vielstrahligen Sternes (mit 28—32 Strahlen in einem Quadranten) im durchfallenden Licht genannt werden.

Die Breite der Asterstrahlen ist abhängig von dem Durchmesser der Lichtquelle; doch ist zu beachten, daß die Breite der Asterstrahlen stets größer ist als der Winkeldurchmesser der Lichtquelle: dieser beträgt bei der Sonnenscheibe bei mittlerer Entfernung von der Erde nach Auwers 31′ 59″,25; auf Rosenquarzkugeln sind im Sonnenlicht die Asterstrahlen über 1° breit.

III. Asterkurven.

In seiner Abhandlung über »Lichtschein bei Granat, Zirkon und Sapphir« gibt R. Brauns[1]) an, daß er an dem indischen Granat bei Durchsicht gegen eine Lichtflamme von Asterismus nichts bemerken konnte. Er hat vielleicht nur Dünnschliffe unter Händen gehabt, denn dickere Platten von $^1/_2$ bis 2 mm Stärke zeigen sehr hellen Diaster, dessen Strahlen im allgemeinen Kurven sind. R. Brauns hat erkannt, daß die den »Lichtschein« erzeugenden »Nädelchen« parallel den vier trigonalen Axen liegen. In einer Platte parallel der Oktaëderfläche steht eine Schar von Nädelchen senkrecht darauf, drei Scharen schneiden sie unter dem Winkel von 19° 28′ 16″: der Diaster zeigt drei sich unter 60° schneidende Strahlen, deren Mittelpunkt von einem Lichthof umgeben ist. In einer Platte parallel der Würfelfläche stehen vier Scharen von Nädelchen je unter 35° 15′ 52″ geneigt: der Diaster zeigt die für den ersten Anblick höchst sonderbare Form von vier flachen Kurven, von denen sich je zwei im Lichtpunkt berühren, während die Tangenten zwischen den beiden Kurvenpaaren senkrecht aufeinander stehen — ein vierstrahliger Stern, dessen Arme sich nach außen zu in je zwei Kurven teilen. In einer Platte parallel der Rhombendodekaëderfläche liegen zwei Scharen von Nädelchen parallel der Fläche und den Kanten der Rhombendodekaëderfläche, zwei andere Scharen stehen unter 54° 44′ 8″ geneigt in der Ebene der kürzeren Diagonale der Rhombendodekaëderfläche: der Diaster besteht aus zwei geraden Strahlen, die sich unter dem Winkel der Rhombendodekaëderkanten schneiden, und aus zwei Kurven, die mit ihren Scheiteln sich berührend im Lichtpunkt den stumpfen Winkel der beiden geraden Strahlen halbieren.

Derart sind die Erscheinungen, wenn man genau senkrecht gegen die Flächen der Platten, in der Richtung der krystallographischen Axen, hin-

---

1) Neues Jahrbuch für Min. usw. 1907, **1**, 13. Ausz. diese Zeitschr. **47**, 418.

durchsieht. Bei Neigung der Platten gehen die Strahlensysteme des Diasters der einen Art in die der anderen über, wobei noch weitere Schnittpunkte der Kurven erscheinen. Besonders auffällig ist dabei die Erscheinung in Platten parallel der Oktaëderfläche: der Lichthof löst sich zu einer bei weiterer Neigung immer größer werdenden, allerdings recht lichtschwachen, geschlossenen Kurve auf, die dann schließlich in eine offene, immer heller werdende Kurve übergeht. Die Kurven sind auch bei einfallendem parallelen Licht transzendent; die mathematische Darstellung der Kurvensysteme wird Herr Dr. P. Kämmerer in Dresden mitteilen. Man kann sich in Beziehung auf die »Lichtkreise« des Epasterismus das Verhältnis etwa so vorstellen, daß die »Lichtkreise«, die auf der Kugel erscheinen, bei der Durchsicht durch eine planparallele Platte sich verlegt haben, bis sie durch den Lichtmittelpunkt gehen; dann wird z. B. aus dem Lichtkreis, der von den parallel der trigonalen Axe der betreffenden Oktaëderfläche liegenden Nädelchen erzeugt wird, ein Lichthof um die Lichtquelle.

Diese Diaster sind am indischen Granat lichtstark genug, um sich etwa mit einem photographischen Weitwinkelobjektiv projizieren zu lassen.

Kugeln und Platten von klarem opaleszierendem Quarz, insbesondere von Rosenquarz, zeigen im Diaster Kurven derselben Art wie der Granat; die Gestalt der Kurven wird wohl für Beugungserscheinungen wesentlich dieselbe sein wie für Reflexionserscheinungen; die schwache Doppelbrechung des Quarzes kommt dabei nicht weiter in Betracht, solange es sich nicht um mathematische Linien bei einer strengen und eingehenden mathematischen Behandlung dieser Beugungserscheinungen handelt.

IV. Asterismus des opaleszierenden Quarzes.

Wenn 43 über die ganze Erde verteilte Vorkommnisse von Rosenquarz in allen untersuchten Stücken Asterismus zeigen, dann darf man wohl getrost behaupten, daß Asterismus allgemein bei allen Vorkommnissen auftritt. Ebenso zeigte aber auch jeder untersuchte opaleszierende Quarz, wenn auch in verschiedenem Grade, Asterismus, und zwar nicht etwa nur in ganz klaren Stücken, sondern auch in denen, die durch massenhaft vorhandene Flüssigkeitseinschlüsse bis zur schwachen Durchscheinendheit getrübt sind; in dünnsten Platten findet sich dann schon eine Stelle, wo der Diaster gegen die Sonne oder doch nahe an ihr vorbei oder gegen Bogenlicht blickend zu sehen ist. Die ultramikroskopische Untersuchung erfordert dann manchmal ziemlich beschwerliche Präparation, bis man eine möglichst klare Stelle durch zwei Flächen unter rechtem Winkel getroffen hat. An solchen Stücken muß man sich begnügen, die Anwesenheit der betreffenden Erscheinungen festzustellen, ohne eine eingehendere Untersuchung auszuführen. Da nun von Rosenquarz am leichtesten gutes Material erhältlich ist, so werden die folgenden Angaben, unbeschadet aller

allgemeinen Gültigkeit, sich doch in erster Linie auf Rosenquarz, insbesondere den aus Brasilien, beziehen. Es sei noch betont, daß durchaus alle — ausnahmslos — in Idar aus brasilischem oder anderem Rosenquarz geschliffenen Sachen, Kugeln, mugelige Stücke, Schälchen, Platten, Stücke mit Brillantschnitt, in irgendeiner Weise Asterismus zeigen; nur ist manchmal der Epaster vielleicht gar nicht beobachtbar. Es tritt bei einigen Kugeln, die doch einen kräftigen Tyndallkegel zeigen, ein Epaster nicht auf, wenn die Asteriten zu spärlich oder zu kurz sind, und daß Epaster an Kugeln aus einem durch Flüssigkeitseinschlüsse ganz trüben Stück nicht aufzutreten braucht, ist selbstverständlich.

Diaster aber ist wirklich ausnahmslos an jedem Rosenquarz zu beobachten, und es genügt oft dazu ein in Kanadabalsam zwischen Objektträger und Deckglas eingebettetes winziges Scherbchen. Es genügt reichlich eine planparallele Platte von beliebiger krystallographischer Orientierung, und viele Vorkommnisse zeigen noch im Dünnschliff bei hellstem Licht den Diaster. Sehr dicke planparellele Platten können leicht erkennbare innere Reflexe geben und andererseits den Diaster sehr schwer hervortreten lassen. Für die Herstellung genau orientierter Platten, Würfel und Zylinder muß man von Kugeln ausgehen; Pleochroïsmus gibt einige Anleitung, die fragliche sogenannte Spaltbarkeit des Quarzes so gut wie gar keine; Krystallflächen aber wird man am Rosenquarz, wie erwähnt, nicht zur Verfügung haben.

Es würde die Untersuchung nicht fördern, wenn man alle Präparate von einer Kugel bis zum Dünnschliff aus einem einzigen größeren Stück herstellen würde, denn Stärke und Art der einzelnen Erscheinungen sind offenbar einem ziemlich starken Wechsel unterworfen. Es muß deshalb auch darauf hingewiesen werden, daß auch alle auf einzelne Vorkommnisse bezügliche Mitteilungen streng genommen nur für die gerade untersuchten Stücke oder gar nur Präparate gelten.

Epaster. Der Epaster auf Kugeln von brasilischem Rosenquarz ist zuerst von V. Goldschmidt in seiner Abhandlung »Über Lichtkreise und Lichtknoten an Krystallkugeln«[1]) beschrieben worden. Er tritt ebenso an Kugeln von Rosenquarz anderer Vorkommnisse auf. Es ist jedoch an den Kugeln noch mehr zu beobachten, als V. Goldschmidt an seinem offenbar sehr kümmerlichen Material hat beobachten können.

Jeder einzelne um die Kugel herumlaufende Asterstrahl ist überall gleich lichtstark; die drei Strahlen sind aber bald alle gleich hell, bald sind zwei oder nur einer viel weniger hell. Die Ursache davon ist die Länge und Anzahl der zu je einer Nebenaxe parallel gelagerten Asteriten. Da die Erscheinung des Epasters durch Beugung des einfallenden Lichtes an den Asteriten zustande kommt, so ist die Farbe der Asterstrahlen das Weiß

1) Neues Jahrb. f. Min. usw. 1911, Beil. **31**, 220. Ausz. diese Zeitschr. **54**, 525.

höherer Ordnung, das nur noch durch die Eigenfarbe des Quarzes verändert werden kann, so daß die Asterstrahlen, mit dem Nicol untersucht, pleochroitisch sein können. Auf dunkelroten Kugeln erscheint der Epaster im gemeinen Sonnenlicht gelblich. Durch Felderteilung des Quarzes können die Asterstrahlen namentlich auf größeren Kugeln mehrfach schwach geknickt erscheinen. Da die Sichtbarkeit des Epasters noch auf Kontrastwirkung beruht, so muß man eine klare Kugel entweder gegen dunkeln Hintergrund beobachten oder zwischen den rötlichen Fingerspitzen; kräftig gefärbte Kugeln zeigen den Epaster heller als schwach gefärbte, weshalb er auch auf Kugeln aus reinem, farblosem Milchquarz oft kaum zu erkennen ist. Möglichst klare Rosenquarzkugeln mit kräftigem Tyndallkegel zeigen den Epaster am schönsten.

V. Goldschmidt hat die Erscheinung, daß die Epasterstrahlen über den Kugeln zu schweben scheinen, wenn sie senkreckt zur Ebene der Augen beobachtet werden, durch binokulares Sehen erklärt. Allein die Asterstrahlen sind eben nicht »Lichtkreise« auf der Kugeloberfläche, sondern schmale, ringförmige Brennebenen, die sich weit über die Oberfläche der Kugel erheben. Bei der Beobachtung des Schwebens über der Kugel kommt überdies die Beschaffenheit der Augen des Beobachters in Frage und dann sein Wille, wo er die »Lichtkreise« sehen will. Beobachtet man einen Asterstrahl unter dem Mikroskop bei schwacher Vergrößerung, so findet man leicht, daß man den Tubus von der Fokaldistanz der Oberfläche der Kugel ausgehend heben muß, um die Erscheinung möglichst scharf und hell zu sehen. Auch der Schnittpunkt des Epasters liegt hoch. Bei einer Kugel von 20 mm Durchmesser liegt das Maximum der Helligkeit und Schärfe ungefähr 7 mm über der Kugel; eine genaue, scharfe Messung ist natürlich nicht möglich, ebensowenig die Bestimmung der verschiedenen Höhe der stärksten Helligkeit für ω und ε an dem Aquator der Kugel. Die Lichtbeugung geht vor sich an den Asteriten in der Kugel; die aus ihr wieder austretenden Strahlen werden durch die als Linse wirkende Oberfläche der Kugel zu einer Brennebene zusammentreten. Bei einer stereoskopisch-photographischen Aufnahme wird man doch wohl auf das Maximum der Helligkeit einstellen, und dann liegen im Stereoskop die Asterstrahlen erst recht über der Oberfläche der Kugel.

Auch auf dem Sternsapphir liegt das Maximum der Helligkeit und Schärfe über der Oberfläche; schon mit der Lupe sieht man im Schnittpunkt die Strahlen viel schärfer und schmäler zusammentreffen, als es der gewöhnliche Anblick der Sternsapphire zeigt, bei denen sich das polare Gebiet des Epasters noch dadurch mehr verschwommen zeigt, daß hier auch noch ein »Lichtpol« liegt.

Bei genügender Helligkeit der Asterstrahlen und sonstiger geeigneter Beschaffenheit der Kugeln, wie tiefe Färbung, möglichste Freiheit von

Flüssigkeitseinschlüssen, Spaltrissen im Inneren usw., erscheinen die Asterstrahlen nicht nur einfach, sondern es liegen neben dem Hauptstrahl beiderseits zunächst noch zwei Begleiter in der Entfernung von ungefähr 4° 55'. Vom Mittelpunkt des Epasters am Pol der Hauptaxe auslaufend, divergieren die Begleiter bis zum Äquator: die Winkelentfernung der Begleiter ist unabhängig von dem Halbmesser der Kugeln und verändert sich nicht bei der Entfernung des Beobachters. Auf einem Zylinder parallel der Hauptaxe liegen natürlich drei helle Linien parallel nebeneinander. Die Höhe des Maximums der Helligkeit der Begleiter ist dieselbe wie die des Hauptstrahles. Da jede Lichtquelle eine Breite hat, so ist die Breite des Hauptstrahles und die ihr wesentlich gleiche Breite der Begleiter größer als die Breite der Lichtquelle, weil auch auf die Asteriten etwas geneigt auffallende Strahlen Beugungserscheinungen hervorrufen, wie weiter unten besprochen werden wird. Der Hauptstrahl nimmt im Querschnitt nach außen nach unserer subjektiven Empfindung schnell an Helligkeit ab; es folgt auf ihn nach außen ein Streifen viel geringerer Helligkeit und dann erst der Begleiter, dessen Helligkeit aber stets viel geringer ist als die des Hauptstrahles. Beide Begleiter sind stets gleich hell, und ihre Helligkeit fällt nach außen schnell ab.

Es scheint, daß bei Anwesenheit von langen Asteriten beim Fehlen von ultramikroskopischem »Staub« die Begleiter in sonst »klarem«-Rosenquarz am besten hervortreten. Die Erscheinung ist oft mit bloßem Auge leicht zu beobachten; auf der großen Kugel von 111 mm Durchmesser im Königlichen mineralogischen Museum in Dresden sind die Begleiter im Sonnenlicht sozusagen handgreiflich. Auf dieser Kugel erscheinen nun aber noch an günstigen Stellen, tiefrotem Hintergrund, in sehr hellem Sonnenlicht und vielleicht nur für sehr lichtempfindliche Augen zwei zweite Begleiter, die auch noch einige Male im Epaster auf ebenen Flächen wahrgenommen werden konnten. Ihre Entfernung von den ersten Begleitern beträgt ungefähr 10°; genauere Messungen sind mir allerdings nicht möglich gewesen.

Die ersten Begleiter sind selbständig; deckt man den Hauptstrahl und den einen Begleiter ab, so bleibt der andere Begleiter unverändert. Die ersten Begleiter sind auch im Diaster oft vorhanden und leicht zu beobachten. Besondere Scharen von Asteriten, die die ersten und zweiten Begleiter erzeugen könnten, sind nicht vorhanden, und die Ursache dieser Erscheinung ist mir völlig unbekannt geblieben; auch alle Bemühungen, durch Abänderung der Beleuchtung oder der Beobachtung zu einer Erkenntnis zu gelangen, waren völlig ergebnislos.

Auf einigen, meist größeren Kugeln von 30—40 mm Durchmesser konnten noch andere Asterstrahlen beobachtet werden. Zwei Kugeln von 37,5 mm und von 20 mm Durchmesser zeigen deutlichst einen, wenn auch lichtschwachen, vollen Äquatorkreis; ihm entspricht eine Schar von Asteriten

parallel der Hauptaxe. Mehrfach wurden »Lichtkreise« gesehen, die durch je zwei benachbarte Lichtpole (Lichtknoten *Goldschmidts*) $\{10\bar{1}2\}$ oder je zwei zunächst liegende Lichtpole $\{10\bar{1}1\}$ und dann durch die entsprechenden Pole $\{10\bar{1}0\}$ gehen; ihnen werden, wie weiter unten gezeigt wird, wieder andere Scharen von Asteriten zugehören. Nur einmal konnte um einen Lichtpol $\{10\bar{1}2\}$ ein kleiner, ziemlich lichtschwacher sechsstrahliger Stern gesehen werden, am besten noch mit der Lupe bei hellster Sonne, dessen Strahlen natürlich zweimal den Winkel von $64^\circ 0' 55''$ miteinander bilden müssen. Selten wurden auch noch andere Asterstrahlen stückweise gesehen, deren Lage jedoch nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Wenn vielleicht theoretisch auch alle diese anderen Asterstrahlen Begleiter haben müßten, so ist doch davon bei der Lichtschwäche der Erscheinung nichts zu sehen. Es mag bemerkt werden, daß niemals ein zwölfstrahliger Epaster um die Hauptaxe gesehen wurde, obwohl von dem Vorhandensein von Asteritenscharen parallel den Zwischenaxen zu berichten sein wird, und obwohl ein zwölfstrahliger Diaster nicht selten ist. Eine solche ideale Kugel, die *alle* »Lichtkreise« von krystallographisch verschiedener Lage auf einmal deutlich zeigte, liegt nicht vor und wird wohl auch niemals hergestellt werden.

Auf jeder an einem nicht zu trüben Rosenquarzstück angeschliffenen und polierten ebenen Fläche ist mindestens ein Asterstrahl, natürlich nur des Epasters um die Hauptaxe, bei der angegebenen Art der Beobachtung, zu sehen. Liegt die Fläche genau senkrecht zur Hauptaxe, dann erscheint das Bild der Sonne im Mittelpunkt des sechsstrahligen Epasters, bei schiefer Lage außerhalb des Mittelpunktes. In anderen Lagen erscheinen Kurven wie beim Diaster. Mit der Entfernung des beobachtenden Auges von der Fläche werden die Asterstrahlen breiter, wobei dann eine etwa vorhandene Felderteilung des Quarzes mit scharfen Grenzen hervortreten kann, bis schließlich ein großer Teil der ebenen Fläche geradezu metallisch schimmert.

Diaster. Klarste Kugeln von Rosenquarz, gegen eine starke Lichtquelle (Sonne oder Bogenlicht, aber auch schon kleine elektrische Taschenlampe) in Sehferne oder mit einer Lupe nahe am Auge gehalten, zeigen die Erscheinungen des Diasters, namentlich die beständige Veränderung der Lichtlinien beim Drehen der Kugel; da aber eine kleine Drehung die Gestalt der Asterstrahlen schon stark beeinflußt, so ist diese Art der Beobachtung des Diasters wenig günstig. Man kann den Diasterismus an allen planparallelen, keilförmigen und gekrümmten Platten durchaus aller opaleszierender Quarze, nötigenfalls nur bei der besten Dicke von 3—6 mm, bei genügend starker Lichtquelle und an Stellen, die möglichst wenig Flüssigkeitseinschlüsse enthalten, beobachten. Bei der Anwesenheit weniger und locker liegender Asteriten *kann* der Diaster gelegentlich auch zu lichtschwach für die direkte Beobachtung sein, und die Zahl der Asterstrahlen hängt auch

insofern von der geeigneten Dicke der Platte ab, als dickere Platten lichtschwächere Strahlen nicht durchlassen. Je größer die benutzbare Fläche der Platte ist, um so weiter erstrecken sich die Asterstrahlen, und man braucht deshalb eigentlich nie geradezu in die Lichtquelle zu sehen. Ein Würfel mit den drei Flächen $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$ und $\{11\bar{2}0\}$ läßt die Beobachtung in den drei in Frage kommenden Hauptrichtungen zu.

Durch $\{0001\}$ erscheint ein sechsstrahliger Diaster mit gleich oder ungleich hellen Strahlen; um den Mittelpunkt ist bisweilen ein ganz schwacher Lichthof zu sehen, wenn man seine Aufmerksamkeit besonders darauf richtet. Gelegentlich werden die Winkel dieses Hauptdiasters halbiert durch drei weitere Strahlen, auf denen beim Bewegen der Platte helle Flecke hin und her bis durch den Mittelpunkt hindurch schießen können, Flecke, die den später zu besprechenden Lichtpolen $\{11\bar{2}1)$ entsprechen. Man kann also durch $\{0001\}$ auch einen zwölfstrahligen Diaster zu sehen bekommen.

Durch $\{10\bar{1}0\}$ sieht man einen geraden Strahl parallel der Hauptaxe und zwei Kurven, die den geraden Strahl im Lichtpunkt tangieren und breiter sind als der gerade Strahl. Gekrümmte Asterstrahlen sind breiter als gerade infolge nicht senkrechten Auffalls des Lichtes auf die Asteriten. Bei einer geringen Neigung der Platte schneiden sich die drei Strahlen in einem weiteren Punkte.

Durch $\{11\bar{2}0\}$ erscheinen zwei Kurven, die sich im Lichtpunkt berühren, und ein breiter Lichthof um den Lichtpunkt. Neigt man die Platte ein klein wenig, so öffnet sich alsbald der Lichthof zu einer geschlossenen Kurve, die bei weiterer geeigneter Neigung sich weiter öffnet und dann zu einer seitlichen Kurve wird, wie sie durch $\{10\bar{1}0\}$ erscheint. Bei verschiedener Neigung gehen eben die Lichterscheinungen sich stetig verändernd ineinander über. Da der Übergang des Diasters durch die Basis bis zu denen durch die Prismenflächen auf einer Strecke von 90° erfolgt, der Übergang des Diasters durch das erste Prisma zu dem durch das zweite Prisma aber auf einer Strecke von nur 30°, so bekommt man durch eine Platte von beliebiger Orientierung zumeist einen irgendwie geformten sechsstrahligen Diaster zu sehen.

Die zu besprechenden Lichtpole liegen (falls sie überhaupt vorhanden sind) als helle Flecke auf den Diasterstrahlen. Nur an einer einzigen Kugel aus Rosenquarz von 98 mm Durchmesser, die mir zur kurzen Untersuchung zur Verfügung stand, lagen die Lichtpole auf Zonenkreisen, die mit den Asterstrahlen kleine Winkel, und zwar zwei rechts, einer links von ihnen, bildeten; doch ist das nur eine offenbar sehr seltene Unregelmäßigkeit, die nicht weiter beachtet werden kann.

Asterkurven haben oft je nach ihrer Stellung schwache Spektralsäume. Helle Hauptasterstrahlen zeigen die ersten Begleiter nicht selten sehr hell und deutlich, die zweiten Begleiter aber gelang es nicht im Diaster zu beob-

achten. Ein Nicol vor der Platte bringt die Asterstrahlen zum Erlöschen, wenn seine Schwingungsebene senkrecht steht gegen die Asteriten, die den betreffenden Diasterstrahl erzeugen; durch die Platte hindurch aber dringt nur durch den Nicol nicht auslöschbares Licht, wenn nicht polarisiertes Licht einfiel. Die Diasterstrahlen leuchten ebenfalls im Weiß höherer Ordnung.

Entsprechend den oben erwähnten Asterstrahlen, »Lichtkreisen«, auf Kugeln durch die Pole $\{10\bar{1}0\}$ (Äquatorkreis) und durch $\{10\bar{1}2\}$ und $\{10\bar{1}1\}$ erscheinen nun im Diaster nicht nur brasilischer, sondern auch anderer Rosenquarze und auch farbloser Milchquarze usw. noch andere Strahlen, z. T. in großer Anzahl. Es ist ungemein schwer, diese lichtschwachen geraden oder gekrümmten Strahlen zur Bestimmung ihrer Lage etwa durch die den Lichtpolen entsprechenden Lichtflecke zu verfolgen; es wurden z. B. mehrfach bis acht verschiedene Kurven beobachtet, die sich in einem Punkte abseits vom Lichtpunkt (Lichtquelle) schnitten. Die Aufgabe wird namentlich dadurch erschwert, daß nicht alle krystallographisch gleichwertigen Asterstrahlen zugleich und gleich lichtstark vorhanden sind oder sein müssen. Die Entzifferung der Lage dieser Kurven ist aber wohl nur eine wenig bedeutungsvolle und doch sehr mühsame mathematische Aufgabe etwa auf Grund einer immerhin auch schwer herstellbaren Zeichnung. Wenn aber in planparallelen Platten sowohl von Milchquarz wie von Rosenquarz Polyaster mit 28 bis 32 gezählten Strahlen in einem Quadranten des Diasters und zwar als gerade Linien und als offene und geschlossene Kurven sichtbar werden, die dabei meist noch sehr lichtschwach sind, so hört einfach jede Möglichkeit der Bestimmung ihres krystallographischen Wertes auf; wahrscheinlich aber stecken in einem solchen Polyaster auch »wilde« Strahlen, die nicht durch Asteriten erzeugt werden, sondern durch mikroskopisch sichtbare Nadeln und andere Dinge.

V. Lichtpole des opaleszierenden Quarzes.

V. Goldschmidt hat in seiner erwähnten Abhandlung zuerst auch die von ihm als Lichtknoten bezeichneten Erscheinungen beobachtet und beschrieben und ihre Ursache geahnt, aber nicht gesehen. Überdies ist auch hierfür sein Material unzureichend gewesen. Es ist doch sicherlich eine der interessantesten Erscheinungen in dem Reich der Mineralien, daß auf Kugeln nicht nur Zonenkreise, sondern auch Flächenpole zu sehen sind. Allein nicht nur, daß gelegentlich noch mehr Zonenkreise zu sehen sind, als Goldschmidt angeben konnte, die Zahl der Pole auf mehreren Dutzend meiner Kugeln beträgt 48, und auf drei oder vier Kugeln gar 50. Man fixiert auf einer Kugel einen solchen »Lichtknoten«, Lichtpol, durch einen Tintenpunkt da, wo bei der richtigen Stellung das Bildchen der Sonne, der Lichtquelle, und der Lichtpol auf dieselbe Stelle der Oberfläche zu-

sammenfallen. Dann hat man auf der Kugel die krystallographisch richtige Projektion der Flächen zu den Lichtpolen. Mögen sich die Lichtpole auch beim Drehen und Wenden der Kugel verschieben, da sie durch Spiegelung erzeugt werden, sie sind und bleiben die Pole der Licht zurückwerfenden Scharen von »Miculiten«, der Scharen einander paralleler ebener Kleinspiegel in krystallographischer Stellung. Ich halte es deshalb für zweckmäßig, diese Erscheinungen kurz Lichtpole zu nennen. Goldschmidt gibt schon an, daß die »Lichtknoten« sich als Lichtschwänze in das Innere fortsetzen; daß sie aber an Kometenschwänze erinnern, das kann ich wirklich nicht zugeben, denn diese »Lichtschwänze« sind in Wirklichkeit spitze Lichtkegel. Die »Lichtkreise«, die Epasterstrahlen, gehen in die Kugeln hinein, soweit der Grad der Klarheit es zuläßt, und die zugehörigen Brennflächen ragen über die Kugeln weit hinaus: die Lichtpole setzen sich von der Oberfläche als spitze Lichtkegel in das Innere der Kugeln fort, soweit sie nur können, womöglich ganz hindurch. Die halbe Oberfläche der Kugel wirkt als Linse für die in sie eindringenden Strahlen; zur Beobachtung gelangt nur das spitze Bündel der in der Kugel konvergierenden Strahlen, die jeweils von den Scharen der Kleinspiegel, den Miculiten, zurückgeworfen ins Auge gelangen. Diese Lichtkegel können durch Konzentration des Sonnenlichtes durch eine Linse noch verstärkt werden, während in den von Lichtpolen leeren Gebieten die Linse nur einen Tyndallkegel erzeugt an allerlei ultramikroskopischen Dingen. Hält man eine klare Rosenquarzkugel mit der Ebene eines starken Epasterstrahles senkrecht gegen die Sonnenstrahlen, so erscheint die vordere, der Sonne zugekehrte Halbkugel dunkel, die hintere aber heller durch den von der ganzen vorderen Halbkugel als Linse hervorgerufenen Tyndallkegel. Weitere Aufhellungen geben dabei noch von den anderen Epasterebenen aus. Diese Wirkungen der Kugel als Linse zeigen sich auch dadurch, daß alle Lichtpole (und selbstverständlich auch der Epaster) verschwinden, wenn man eine Kugel mit Monobromnaphthalin übergießt.

Schon mit bloßem Auge und schon sehr deutlich mit einer Lupe sieht man im Sonnenlicht in klaren Kugeln, daß die Lichtpole und Lichtkegel eine große Menge flimmernder Lichtpunkte enthalten, die in dieser Stellung also auch der mikroskopischen Untersuchung zugänglich sein müssen. Auf mehreren Dutzend meiner Kugeln treten 48 Lichtpole auf; auf der großen dunkelroten Kugel im Königlichen mineralogischen Museum erscheinen sie mit weißer Farbe, während die Epasterstrahlen gelblich sind.

Die 48 Lichtpole sind nun die je 12 Lichtpole $\{10\bar{1}2\}$ und $\{10\bar{1}1\}$ durchaus ohne jeden Unterschied zwischen positiven und negativen Rhomboëderflächen, und die sechs Lichtpole $\{10\bar{1}0\}$, die bereits Goldschmidt angegeben und ihrer Lage nach durch Messungen bestimmt hat; ferner aber noch die zwölf Lichtpole $\{11\bar{2}1\}$, bestimmt durch ihre Lage in Zonen

und in Zwölfzahl erscheinend, weil eine trigonale Bipyramide sechs im Raume verschieden gerichtete Flächen hat, von denen jede zwei Lichtpole, in direkter und in inverser Richtung, ergibt; endlich noch sechs Lichtpole $\{11\bar{2}0\}$, die stets sehr lichtschwach sind und meist nur beim Hin- und Herwenden der Kugel gefunden werden können; seltener sind sie ziemlich lichtstark. An drei oder vier brasilischen Rosenquarzkugeln kommen dazu noch zwei Lichtpole $\{0001\}$, die sich unzweifelhaft ebenso darbieten, wie die anderen Lichtpole; vereinzelte Flitterchen sieht man übrigens mehrfach an Kugeln im Pol der Basis aufleuchten.

Die Lichtpole werden erzeugt durch die einander parallel liegenden Kleinspiegel, Miculiten, die also 24 (oder 25) Strukturebenen, Einlagerungsebenen, »innere Krystallflächen« des Quarzes anzeigen, die zentrisch (bis auf die eine) um die Hauptaxe angeordnet sind. In wenigen aus kalifornischem Rosenquarz für mich hergestellten Kugeln treten nur die Lichtpole $\{10\bar{1}2\}$, $\{10\bar{1}1\}$ und $\{10\bar{1}0\}$ auf; auf Kugeln aus Rosenquarz von Antsirabé, Madagaskar, erscheinen nur die Lichtpole $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}0\}$ und $\{11\bar{2}1\}$; daß das Fehlen der anderen Lichtpole für diese Vorkommnisse charakteristisch sei, darf aber noch nicht behauptet werden. Kugeln aus farblosem Milchquarz von Frathau bei Bodenmais im Bayrischen Wald zeigen meist vereinzelte Lichtpole, z. T. aber auch recht lichtstarke. Im Diaster sind in vielen opaleszierenden Quarzen die Lichtpole aufzufinden; es liegen dann die von den steil gegen die Basis geneigten, parallel $\{11\bar{2}1\}$ liegenden Miculiten durch Reflexion erzeugten Lichtflecke, die bei der Bewegung einer Platte, wie erwähnt, hin und her schießen, auf den Asterstrahlen näher an dem Pol $\{0001\}$, dem Kreuzungspunkte der Epasterstrahlen, als die Lichtflecke, die durch Spiegelung an Ebenen $\{10\bar{1}1\}$, und diese noch näher als die durch Spiegelung an den Ebenen $\{10\bar{1}2\}$ entstehenden; die Lichtpole $\{10\bar{1}0\}$ und $\{11\bar{2}0\}$ können im Diaster einer Platte parallel der Basis nicht als Lichtflecke in Erscheinung treten, weil sie eben den durchfallenden Lichtstrahlen parallel liegen.

Die Miculiten sind plagiomikroskopische Dinge, die nur im Seitenlicht, nicht im durchfallenden Licht unter dem Mikroskop zu sehen sind; sie erzeugen Reflexions- und Diffraktionserscheinungen. Unter dem Mikroskop sieht man orthomikroskopische Dinge im durchfallenden Licht, die bei genügender Größe entweder durch Farbe oder durch Lichtbrechung von der Masse, in der sie liegen, sich unterscheiden; plagiomikroskopisch sollen diejenigen Dinge genannt werden, die bei Beleuchtung durch seitlich (plagios heißt seitlich, nicht etwa bloß schief) einfallendes Licht wenigstens ihre Gestalt erkennen lassen, weil sie noch groß genug sind; hypomikroskopisch[1]) sind schon die eigentlichen sogenannten ultramikroskopischen

[1]) Zur Vermeidung der vox hybrida ultramikroskopisch.

Dinge genannt worden, die wie die Asteriten sich nur durch Beugungserscheinungen zu erkennen geben; amikroskopisch endlich sind die Dinge genannt worden, die auch im Ultramikroskop nicht sichtbar werden.

VI. Orthomikroskopische Nädelchen im opaleszierenden Quarz.

Asterismus des Quarzes ist zuerst von E. Cohen beobachtet und auf die Einlagerung von Nädelchen zurückgeführt worden. Dann hat R. Brauns in einem kurzen Zusatz zu der erwähnten Abhandlung von V. Goldschmidt in brasilischem Rosenquarz feinste Nädelchen beobachtet: »sie sind, soweit festzustellen, nach drei Richtungen angeordnet, aber viel feiner und weniger zahlreich als die im Granat«.

Diese Nädelchen gehören durchaus zu den leicht zu beobachtenden Einlagerungen im Quarz, die bei geneigter Stellung im Dünnschliff die gewöhnliche Lichtzerstreuung durch Beugung aufweisen: scharf einstellbar ist dann natürlich nur eine kleine Strecke der Nädelchen, während sich der Rest als divergierende Strahlenbündel in Interferenzfarben darbietet. Die Worte von R. Brauns: »sie erscheinen häufig wie gedrillt, dies ist aber nur eine optische Täuschung« sind nicht glücklich gewählt.

In Dünnschliffen nach der Basis des Quarzes zeigen die Nädelchen bei geeigneter Beleuchtung zweierlei gegeneinander senkrecht polarisierte Beugungsbilder (Becke's Lichtlinien); sie löschen gerade aus und haben höhere Brechungsexponenten als der Quarz. Ihre Länge ist sehr verschieden; in einem wahrscheinlich brasilischen Rosenquarz erreichen sie eine Länge von 5 mm; die Form ihres Querschnittes ist nicht erkennbar, auch dann nicht, wenn sie verhältnismäßig dick sind, wie in einem Rosenquarz von Ceylon. Nicht selten kommt es vor, daß sie in eine Anzahl von Gliedern, nacheinander liegende Stückchen, die durch Quarzsubstanz voneinander getrennt sind, zerteilt sind, eine Erscheinung, die ja bei Mikrolithen, wie z. B. denen im Labrador, nicht selten ist. Die Nädelchen sind selten gekrümmt, aber öfters sind sie zweimal geknickt mit einem in bezug auf die Längsrichtung der Nädelchen schief stehenden Stückchen; oder sie sind nur einmal geknickt, d. h. es stoßen zwei Nädelchen unter einem sehr stumpfen Winkel zusammen. Häufiger noch ist die Erscheinung, daß zwei Nädelchen unter ganz spitzem Winkel zusammenstoßen, was den Eindruck macht, als teilte sich das Nädelchen. Endlich sind noch Büschel, stachelige Häufchen solcher Nädelchen zu erwähnen, z. B. im weißen Milchquarz vom Coreovado bei Rio de Janeiro. In einem Schriftgranit von Bodenmais wurden die Nädelchen aus dem Quarz in Feldspat hineinragend beobachtet. In wenig wertvollen Mondsteinen von Ceylon stecken sie in großer Menge.

Mineralogisch sind die Nädelchen noch nicht zu bestimmen gewesen; die chemische Analyse eines Stückchens Rosenquarz von Ceylon, das von solchen Nädelchen strotzte, ergab kein sicheres Resultat; zu genauerer

Analyse aber fehlte es an dem dazu nötigen reichlichen Material. Wohl kaum gehören die Nädelchen zur Amphibolgruppe; die Nädelchen im Prasem sind oft stark gekrümmt, sie zeigen nicht die Knickung, sie stoßen nicht unter spitzem Winkel aneinander. Die Nädelchen schlankweg für Apatit zu halten, ist auch nicht erlaubt. Sind sie vielleicht Turmalin?

Diese Nädelchen können in allergrößter Menge vorhanden sein, strotzen kann der Quarz von ihnen, und solche Quarze scheinen es zu sein, die den längst beobachteten Fettglanz aufweisen. Meist sind die Nädelchen nur in bescheidener Anzahl vorhanden; wenn aber in einem großen Dünnschliff von Rosenquarz, der noch deutlichen Diaster zeigt, ihrer mit Mühe und Not nur etwa ein halbes Dutzend aufzufinden ist, dann können sie es nicht sein, die den Asterismus hervorrufen, während sie andererseits in Menge vorhanden sein können, ohne daß der Quarz auch nur eine Spur von normalem Asterismus zeigt. Wohl aber wird manchmal der erwähnte Polyaster z. T. durch sie hervorgerufen, wenn sie in gewaltiger Menge vorhanden sind wie im Ceylon- und Coreovado-Quarz.

Die Nädelchen sind meist in Schwärmen, Wolken bildend, verteilt; wohl die meisten liegen im Quarz ohne krystallographische Orientierung, andere dagegen sicher auch parallel den Asteriten-Scharen, in welchem Falle sie die durch letztere hervorgerufene Erscheinung des Asterismus verstärken. Da die Nädelchen doch augenscheinlich etwas »älter« sind als ihr Wirt, der Quarz, so ist es wohl möglich, daß sie durch die Krystallmolekeln des Quarzes in bestimmte Stellung gezwungen sind.

VII. Asteriten.

Die hypomikroskopischen Asteriten sind in allen opaleszierenden Quarzen vorhanden und im Seitenlicht leicht zu beobachten; ihre genauere Untersuchung war allerdings doch mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Die hypomikroskopischen Dinge liegen in gegebener Menge in einem Quarzpräparat; eine weitere Verteilung, wie z. B. bei einer kolloiden Goldlösung durch Verdünnung, ist nicht möglich; sie sind angeordnet nach krystallographischen Richtungen ihres Wirtes, der doppelbrechend ist und überdies noch zirkularpolarisierend; die Dünnschliffe lassen sich nicht so dünn machen, wie eine Flüssigkeit da liegen kann; Spalten und Flüssigkeitseinschlüsse heben oft die Möglichkeit der Beobachtung auf. Glücklicherweise liegen sie wenigstens im Krystall still, und man kann sie durch geeignete Präparate dazu zwingen, sich untersuchen zu lassen.

Die Asteriten im Quarz werden unter dem Mikroskop sichtbar, wenn man möglichst nahe an der Kante von zwei zueinander senkrechten Flächen auf die senkrecht auf dem geneigten Mikroskoptisch stehende Fläche parallel der anderen Fläche die Spitze eines Lichtkegels durch eine Linse von der Sonne oder von sonstigem sehr starken Licht einfallen läßt, sobald zunächst

einmal die Asteriten wenigstens annähernd parallel der Kante des Quarzstückes liegen. Durch einen schmalen Spalt vor der Beleuchtungslinse kann man in einfachster Weise eine senkrecht gegen die Axe des Mikroskopes dünne einfallende Lichtplatte erzielen. Zur einfachen Demonstration der Asteriten genügt dies, die Mühe, daß man etwa der Sonne nachrücken muß, ist gering. Auch bei sehr schiefer Lage der senkrechten Fläche des Quarzstückes gegen das einfallende Licht können die Asteriten zum Vorschein kommen, und zwar ihrer oft mehrere Systeme auf einmal. Es ist übrigens durchaus nicht nötig, den Flächen des Präparates eine besonders gute Politur zu geben. Dr. Steeg und Reuter in Bad Homburg haben eine kleine Vorrichtung mit drehbarem Rosenquarzzylinder und Beleuchtungslinse geliefert, die nur auf dem Mikroskoptisch angeklemmt und gegen die Sonne gerichtet zu werden braucht, um die Asteriten zu zeigen.

Die Sichtbarmachung der Asteriten durch die Paraboloidbeleuchtung, die für die Untersuchung von Dünnschliffen allein angewandt werden kann, ist im allgemeinen nicht zu empfehlen, schon wegen des störenden Einflusses der rauhen Oberfläche der Dünnschliffe. Das Paraboloid kann übrigens an mineralogischen Mikroskopen völlig ersetzt werden durch eine stark konvergentes Licht gebende Beleuchtungslinse, auf deren konvexe Seite man in der Mitte ein Scheibchen schwarzen Kartons geklebt hat. Bei Paraboloidbeleuchtung ergibt eine genügend dünne Quarzplatte mit Asterismus einen Lichtstern mit 6, 10 oder 12 Radien, niemals einen mit 8 Radien, denn im Präparat wird je von zwei diametral gegenüberliegenden Seiten jede Schar von Asteriten des Hauptasters beleuchtet, und es kann eine Schar des Systems für sich allein nicht geneigt im Präparat liegen. Im allgemeinen zeigt die Paraboloidbeleuchtung von dem Hauptsystem der Asteriten zu viel und von anderen Systemen zu wenig.

Ein Apparat nach Siedentopf für ultramikroskopische Untersuchung von W. und H. Seibert in Wetzlar mit Spalt und hinter diesem einzuschaltendem drehbaren Nicol diente mir zur genaueren Untersuchung. Um die verschieden dicken Platten, Parallelepipede und Würfel leicht in die Höhe der horizontal einfallenden Lichtplatte, die möglichst nahe unter die Oberfläche des Stückes einfallen soll, zu bringen, wurde eine durch Schraube auf und ab bewegbare Metallplatte gefertigt, die auf dem Tisch des Mikroskopes befestigt werden kann. Zur Beleuchtung diente eine 20 Amp.-Bogenlampe; zur Beobachtung gebraucht man meist nur schwächere Objektive.

Es war eine freudenvolle Stunde, als mir der alte Quarz zum ersten Male den überraschenden Anblick der Scharen im Sonnenlicht hell strahlender Asteriten und gleich darauf auch den flammend heller Miculiten darbot. Da wo unter dem Mikroskop im reinsten Quarz nichts, rein gar nichts zu sehen war, da tauchten mit einem Male bei der Beobachtung im Seitenlicht leuchtend helle Dinge in unheimlicher Fülle und Mannigfaltigkeit auf.

Das erste System von Asteriten liegt in drei Scharen parallel den Nebenaxen des Quarzes, parallel den Kanten $\{10\bar{1}1\}:\{10\bar{1}0\}$; es enthält stets die größte Menge der Asteriten im opaleszierenden Quarz, diejenigen, die den Hauptstern, die drei «Lichtkreise« senkrecht gegen diese Kanten erzeugen. Das Licht soll im ultramikroskopischen Apparat senkrecht gegen eine Fläche des Prismas erster Art und parallel der Basis einfallen, gegen die, etwa an einem Würfel, beobachtet wird. Dann sieht man zunächst mit bloßem Auge den hellen Streifen auf der Basis und einen lichtschwächeren auf den seitlich senkrecht stehenden Flächen nach dem Prisma zweiter Art. Durch die Basis sieht man im Mikroskop die Schar der Asteriten, wie im Bild 1 Taf. III. Die Photographie ist absichtlich bei nicht allzu engem Spalt aufgenommen, um die Menge der Asteriten besser zu veranschaulichen, die sich darbieten kann. Die Bilder 1—8, Taf. III, geben die Erscheinungen in 63facher Vergrößerung. Es sei hier gleich bemerkt, daß Flüssigkeitseinschlüsse die Beobachtbarkeit bei reichlicher Anzahl stark behindern; Asteriten können ungestört zwischen wenig oder viel Flüssigkeitseinschlüssen liegen, sie werden von diesen Einschlüssen in keiner Weise beeinflußt. In Bild 2, Taf. III, sind die Asteriten überhaupt spärlicher in einem farblosen, fast wasserklaren Quarz aus Brasilien vorhanden, und zwar liegen sie unregelmäßig verteilt bald lockerer, bald dichter. Es treten überhaupt die Asteriten oft haufenweise lockerer und dichter gelagert, gleichsam bündel- oder packweise auf. Bringt man die Fläche des Prismas zweiter Art, auf der man mit bloßem Auge den lichtschwächeren Streifen gesehen hatte, nach oben, so zeigen sich im Mikroskop wesentlich nur eine Menge von Lichtpunkten und wie bei den Asteriten der Länge nach natürlich auch die Beugungsringe und Linien enger oder weiter je nach der Entfernung zwischen Objekt und Objektiv des Mikroskopes. Dieser Beugungsspektren, die sich auf den Photographien sehr bemerklich machen, braucht weiter nicht gedacht zu werden.

Betrachtet man eine Schar von Asteriten des ersten Systems durch die Basis eines Zylinders parallel der Hauptaxe, so bleibt sie bei einer Drehung des Zylinders um seine Axe zunächst noch hell, bis sie allmählich erlischt; bei weiterer Drehung taucht dann die nächste Schar der Asteriten des ersten Systems auf. Daß die Helligkeit der Asterstrahlen einfach eine Funktion der Zahl der Asteriten ist, läßt sich leicht feststellen. Daß die Zahl der Asteriten auf den Strahlen dieses Hauptasters verschieden ist, deckt sich vollkommen mit der so häufigen ungleichen Zentridistanz der Prismenflächen, nur lassen sich hier keine näheren Beziehungen feststellen, da ja der opaleszierende Quarz nicht in freien Krystallen vorkommt.

Schaltet man in den Gang der Beleuchtungsstrahlen den Nicol ein, so tritt die vorliegende Schar von Asteriten hell auf, wenn die Schwingungsebene des Nicols parallel der Längsrichtung der Asteriten steht; dreht man

den Nicol, dann erlöschen die Asteriten allmählich, während der helle Streifen auf der seitlich stehenden Fläche (Prisma zweiter Art) immer heller werdend hervortritt, der bei der vorigen Stellung des Nicols nicht vorhanden war. Die Ursache dieses Verhaltens ist einfach die Fortpflanzung des Lichtes durch transversale Schwingungen. Um die Wirkung der Zirkularpolarisation auszuschalten und um überhaupt ein reineres Bild zu erhalten, läßt man das Licht möglichst nahe der Oberfläche des Präparates einfallen.

Bei einer Drehung des Beleuchtungsspaltes oder sonst bei geneigter Stellung der Asteriten werden diese natürlich nur teilweise, entsprechend der Dicke des einfallenden Lichtbandes, beleuchtet werden. In Parallelepipeden mit nicht krystallographisch gerichteten Flächen kann, vielleicht auch noch durch gelegentliche innere Reflexion der Fall eintreten, daß alle drei Scharen des ersten Systems der Asteriten ziemlich gleich hell auftreten, wie dies Bild 3, Taf. III, zeigen soll: was man an Korund oder Glimmer oder Granat im durchfallenden Licht unter dem Mikroskop sieht, gewahrt man hier im Seitenlicht.

Ein zweites System von Asteriten, das in drei Scharen ihrer sehr viel weniger als das erste enthält, kann man am leichtesten mit Sicherheit bestimmen mit Hilfe des oben erwähnten Zylinders nach der Hauptaxe. Die Asteriten dieses Systems liegen parallel den Kanten $\{0001\}:\{11\bar{2}0\}$, also parallel den Zwischenaxen.

Das dritte System von Asteriten findet man gegen die Flächen des Prismas erster oder zweiter Art eines orientierten Würfels sehend bei horizontaler Stellung des Beleuchtungsbandes. Es ist das nur eine Schar von Asteriten parallel der Hauptaxe, parallel den Kanten der Prismenzone. Die Zahl der Asteriten auch dieses Systems ist gering.

Asteriten können, das möge hier besonders bemerkt werden, durch die Doppelbrechung des Quarzes verdoppelt erscheinen, wie in Bild 4, Taf. III, wenn sie in genügend tiefer Lage im Quarz beobachtet werden, und wenn beide, der ordentliche und der außerordentliche Strahl, die durch Beugung am Asterit entstehen, von dem Linsensystem des Mikroskopes erfaßt werden; solche Verdoppelung ist in (nicht orientierten) Präparaten immerhin selten zu beobachten. In bunten Farben können die Asteriten, bei schiefer Lage namentlich, durch Interferenz gebeugten Lichtes auftreten, wahrscheinlich aber nur, wenn sie nur in einer Dimension ultramikroskopisch, also bandförmig gestaltet sind.

Das vierte System von Asteriten besteht aus sechs Scharen parallel den Polkanten der Pyramide $\{10\bar{1}2\}$. Ein Zylinder von Rosenquarz nach der Zwischenaxe zeigt durch seine Endfläche ($\{10\bar{1}0\}$ senkrecht zur Zylinderaxe) eine reiche Schar Asteriten des ersten Systems und die sehr lockere Schar des dritten Systems senkrecht dagegen, dann aber auch der Lage nach der Messung ziemlich zugänglich das vierte System von Asteriten

zunächst in zwei Scharen, die je unter ungefähr 30° die Schar des ersten Systems schneiden. Eine genauere Messung ist kaum möglich, da bei Drehung des Zylinders auf das Maximum der Helligkeit der aufleuchtenden und wieder verschwindenden Asteriten eingestellt werden muß; der genaue Wert des Winkels muß 28° 48′ 23″ sein. Die Scharen der Asteriten ergeben die oben erwähnten mehrfach beobachteten Asterstrahlen, Zonenkreise im Epaster, die durch je zwei benachbarte Pole der Flächen der Pyramide $\{10\bar{1}2\}$ gehen. Nur die Asteriten, die parallel zwei Polkanten der Pyramide gehen, liegen parallel der Endfläche des Zylinders, die den anderen vier Kanten parallel liegenden Asteriten liegen geneigt gegen die Endflächen des Zylinders — auf das Vergnügen, sie aufzufinden und ihre Lage zu bestimmen, habe ich bei ihrer geringen Zahl doch lieber verzichtet, um so lieber, als es doch schon ein günstiges Verhältnis war, daß dieses System von Asteriten in dem einen kostbaren Zylinder überhaupt vorhanden war.

In der Endfläche desselben Zylinders liegen nun aber auch noch zwei von den gleichfalls sechs Scharen eines fünften Systems von Asteriten; sie schneiden die Schar des ersten Systems unter 47° 43′ 25″ der Berechnung nach, denn sie liegen parallel den Polkanten der Pyramide $\{10\bar{1}1\}$, durch deren Pole auch »Lichtkreise« beobachtet wurden. Wie die Asteriten des vierten Systems, so können auch die des fünften Systems in ziemlicher Anzahl, jedenfalls reichlicher als die parallel der Hauptaxe liegenden, vorhanden sein. Die Lage der Asteriten des fünften Systems wurde auch noch in anderen orientierten Zylindern annähernd bestimmt. Welchen Systemen und Scharen aber die Asteriten in Bild 5, Taf. III, angehören, wo doch mindestens vier Scharen hervortreten, kann ich nicht angeben; ebenso wenig bin ich imstande zu behaupten oder zu verneinen, daß außer den fünf Systemen mit also zusammen 19 Scharen ($3 + 3 + 1 + 6 + 6$) noch andere Systeme vorkommen; ich habe es schließlich aufgeben müssen, in dieser Richtung noch weiter zu forschen.

Die Asteriten aller Systeme sind sich wesentlich alle gleich; alle erscheinen als Punkte, wenn sie mehr oder minder parallel der Axe des Mikroskopes stehen; gewaltige Mengen solcher Punkte können im Gesichtsfelde hervortreten. Orthomikroskopische Nadeln geben im Ultramikroskop natürlich ebenso Beugungserscheinungen wie die Asteriten, doch sind sie oft noch besonders hell, und anderseits zeigen sie sich auch oft in bunten Farben, weil sie doch verhältnismäßig dick und breit sind. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß eben auch die Asteriten verschieden »dick« sind, weil sie manchmal oder weil einige von ihnen besonders lichtstark sind, und weil sie auch in bunten Interferenzfarben auftreten. Diese so überaus schwierigen Beugungserscheinungen genauer zu verfolgen, bin ich nicht imstande.

Was zuerst bei der Betrachtung der Asteriten als ihr vornehmstes Merkmal auffällt, ist das, daß sie im Gegensatz gegen die orthomikroskopischen Nädelchen ausnahmslos, ganz und gar ausnahmslos, gerade sind ohne jede Krümmung, ohne jede Knickung, ohne jede Verwachsung. Ihre »Dicke« ist zumeist hypomikroskopisch. Ihre Länge ist sehr verschieden von etwa 1 mm hinab offenbar bis zur hypomikroskopischen Größe. Sehr verschieden lang sind sie in den verschiedenen Vorkommnissen von opaleszierendem Quarz, der bald nur lange, oder nur mittlere, oder nur kürzeste (wie z. B. die locker verbreiteten in Bild 6, Taf. III, in einem fast wasserklaren, farblosen Milchquarz von Risör in Süd-Norwegen) enthält. Auch kommen verschieden lange Asteriten durcheinander nicht nur in demselben Quarz, sondern auch in demselben Systeme vor.

In einigen Rosenquarzen besonders häufig, jedoch auch allgemein verbreitet ist die Erscheinung, daß die Asteriten in eine Reihe von Gliedern — selbst 40—50 wurden gezählt — gleichsam aufgeteilt sind. Bild 4, Taf. III, zeigt derartiges bei allen Asteriten des einen Hauptsystems. Die Abstände der Glieder sind meist auffällig gleich groß, und sicher ist diese Gliederung nicht bloß scheinbar, etwa durch Schatten hervorgerufen. Ein Endglied in dieser Formausbildung zeigt Bild 7, Taf. III, wo in einem rauchbraunen opaleszierenden Quarz aus Grönland (mit ganz auffälligem bläulichen Schimmer auf polierten Flächen) in gewissen Stellungen anstatt der erwarteten Asteriten Reihen von Pünktchen auftreten. Dieses Vorkommen führt dann hinüber zu den ebenfalls seltenen Fällen, wo, wie in farblosem Milchquarz von Grönland und von Eck bei Arnbruck im Bayerischen Wald, gar keine irgendwie langen Asteriten, sondern nur ungeheure Mengen von Pünktchen, ein wahrer hypomikroskopischer Staub, erscheinen. Da solche Vorkommnisse, wie das von Grönland, gleichwohl im hellsten Licht noch einen Diaster zeigen können, so sind diese Lichtpünktchen doch wohl noch Asteriten, solche von hypomikroskopischer Länge.

Die Asteriten sind in einem größeren Stück opaleszierenden Quarzes im allgemeinen ungleichmäßig verbreitet; ihre Zahl zu bestimmen ist schwer: ich wage es anzugeben, daß ich einmal (bei der Häufigkeit etwa wie in Bild 1, Taf. III) ihrer ungefähr 4000 in einem Kubikmillimeter habe berechnen können; sie sind also viel spärlicher als etwa die Rutilmikrolithen im Tonschiefer, und sie sind noch gewaltig groß gegenüber den anzunehmenden Krystallmolekeln des Quarzes. Was die Asteriten sind, weiß ich nicht. Jedenfalls sind sie nicht nur eine Art feinerer Nädelchen als die orthomikroskopischen, denn es findet sich kein Übergang zwischen diesen beiderlei Dingen, weder der Form, noch der Lagerung, noch dem Vorkommen nach. Wenn man von dem brasilischen Beryll mit einem singulären Asterstrahl, einem »Lichtkreis« senkrecht zur Hauptaxe, der leicht sichtbar durch Röhren erzeugt wird, ausgeht, so kommt man über das brasilische

Turmalin-Katzenauge und den opaleszierenden Quarz unwillkürlich zu der Vorstellung, daß seine Asteriten »intermolekulare Hohlräume«, »innere Kanten« sind.

VIII. Miculiten.

Die Miculiten, die das Erscheinen der Lichtpole mit ihren spitzen Lichtkegeln verursachen, können bei der Untersuchung im Seitenlicht in bedeutender Menge auftreten; sie leuchten grell auf, wenn sie beim Drehen des Präparates zum Vorschein kommen. Das Bild 8, Taf. III, das Miculiten ohne gleichzeitige Sichtbarkeit von Asteriten wiedergibt, kann doch nur eine schwache Vorstellung von ihrer Erscheinungsweise vermitteln. Die Miculiten sind zunächst plagiomikroskopische Dinge, denn im Seitenlicht sind ihre Formen erkennbar. Sie haben sechsseitige, rhombische, rechteckige und rundliche Formen; sie gleichen darin vollkommen den bekannten orthomikroskopischen Blättchen, die als »Glimmer« gedeutet werden. Im Rosenquarz von Custer Co, Süd-Dakota, Nordamerika, in dem schon erwähnten Milchquarz von Grönland und in anderen opaleszierenden Quarzen treten orthomikroskopische Blättchen mit den gleichen Formen auf, wie sonst die plagiomikroskopischen. Ich werde über solche Blättchen in Flüssigkeitseinschlüssen des Quarzes zu berichten haben. Es gibt ja vielerlei Mineralien, die so rein äußerlich zu der Gruppe der glimmerartigen Mineralien gehören, daß durch die Form allein ihre Natur nicht zu bestimmen ist. Die Bezeichnung der plagiomikroskopischen Blättchen im opaleszierenden Quarz, die einer anderweitigen, chemischen oder optischen Untersuchung nicht zugänglich sind, als »Miculiten« dürfte wohl gerechtfertigt sein; der schlichte Ausdruck »Blättchen« erschien mir zu umfassend, da doch immerhin ihre Form, ihre Farblosigkeit, ihre vom Quarz äußerst wenig verschiedene Lichtbrechung eine Zusammenstellung wenigstens mit den »glimmerartigen« Mineralien begründet erscheinen lassen. Wie die orthomikroskopischen Blättchen, so traten auch die Miculiten oft in Wolken, Haufen, Streifen auf.

Die Miculiten sind augenscheinlich äußerst dünn; sie treten im Seitenlicht oft mit bunten Interferenzfarben auf, vielleicht dann, wenn Strahlen, die von der Unterseite reflektiert werden, mit den von der Oberseite zurückgeworfenen interferieren. Es kommen hier jedoch auch unzweifelhaft Beugungserscheinungen in Frage, doch vermag ich nicht zu sagen, in wie weit. Jedenfalls kann man gelegentlich beobachten, daß über die Fläche der Miculiten Interferenzfarbenstreifen parallel einer Kante verlaufen. Und sicher geben die schmalen Seitenflächen der Miculiten zu Beugungserscheinungen Anlaß ebenso wie die Asteriten, von denen sie sich bei senkrechter Stellung im Präparat vielleicht manchmal als kürzere, aber anscheinend breitere, weil lichtstärkere, Strichelchen unterscheiden lassen. Es ist also möglich, daß auch die Miculiten etwas beitragen zu der Helligkeit der Asterstrahlen, weil sie unzweifelhaft wohl stets mit irgend einer Kante

Asteriten parallel liegen. Ihre sonstige Anordnung in 24 (25) Ebenen ist durch die doppelte Zahl der Lichtpole, die vorhanden sein können, gegeben. Ob sie auch noch in anderen krystallographischen Ebenen oder auch ganz »wild« gelagert sein können, muß unentschieden bleiben. Die Miculiten geben augenscheinlich bevorzugte Ebenen in dem krystallmolekularen Aufbau des Quarzes an, sie deuten ebenso »innere Flächen« an, wie die Asteriten »innere Kanten«.

Die Miculiten können offenbar zu sehr geringen Dimensionen hinabsinken, dann werden sie allmählich hypomikroskopisch werden, und es ist somit zuletzt nicht mehr möglich zu entscheiden, ob in dem großen Heere der Pünktchen im Gesichtsfelde Querschnitte oder Enden von Asteriten, kürzeste Asteriten oder winzigste Miculiten vorliegen; ich habe den Ausdruck »hypomikroskopischer Staub« anwenden müssen. Es ist nicht möglich, mit Sicherheit zu entscheiden, ob der Tyndallkegel, die Opaleszenz, allein durch die Asteriten erzeugt wird; wahrscheinlich ist es, daß in vielen Fällen auch die Miculiten daran beteiligt sind und solch hypomikroskopischer Staub.

Auf angeschliffenen ebenen Flächen der Quarzstücke ergeben die Miculiten bei gehöriger Beleuchtung ebenfalls wie die Asteriten einen manchmal recht starken metallischen Schimmer, der sich übrigens leichter über größere Flächenstücke verbreiten kann, als der Schimmer durch einzelne Strahlen des Epasters.

IX. Vorkommen des opaleszierenden Quarzes.

Die Abarten des opaleszierenden Quarzes nach der Farbe, Milchquarz, Rosenquarz, Blauquarz, rauchbrauner Quarz und weißer Milchquarz mit seinen reichlich vorhandenen Flüssigkeitseinschlüssen, kommen zusammen vor. Alle Stücke von Rosenquarz von Neustadt bei Stolpen in Sachsen, die im Königlichen mineralogischen Museum in Dresden liegen, zeigen einen vielfachen Wechsel mit Blauquarz; solche Stücke, Rosenquarz und Blauquarz nebeneinander, liegen auch vor von Eck, von Frathau im Bayrischen Wald, von Písek in Böhmen. Rosenquarz bildet meist einzelne kleinere oder größere Partien in weißem Milchquarz, wie dies ein großer Block von Dakota im Königlichen mineralogischen Museum in Dresden, der noch im Gange befindliche Abbau zu Frathau, Notizen in der Literatur und weitere persönliche Mitteilungen darlegen. Und wenn zwischen Ludwigstal und Zwieseler Waldhaus bei Zwiesel ein Lesestück von einer Quarzeinlagerung im Gneis gefunden wurde, das bis 1 cm große Körner von Rosenquarz mit Asterismus zwischen den vorwaltenden ebenso großen oder kleineren wasserklaren, ungefärbten Quarzkörnern ohne jede Spur von Asterismus enthält, so geht daraus hervor, daß Rosenquarz nicht zu farblosem Quarz ausbleicht, sondern daß beide Arten spezifisch verschieden sind. Daß Milchquarz einstmals Rosenquarz gewesen sei, ist nicht nachweisbar. Rauchbrauner opa-

leszierender Quarz scheint selten zu sein; farblosen, sehr reinen Milchquarz habe ich im Bayrischen Wald nur noch in kleinen Stücken gefunden, doch scheint er z. B. im südlichen Norwegen auch in größeren Mengen vorzukommen; in den Museen allerdings dürfte er zurzeit selten vorhanden sein.

Asteriten und Miculiten treten in allen Abarten des opaleszierenden Quarzes auf, wenn auch in wechselnden Mengen und Verhältnissen. Ich habe nicht mit Sicherheit entscheiden können, ob Rosenquarz, der stets Asterismus aufweist, mehr und längere Asteriten enthält, als anderer opaleszierender Quarz; mein Material schien zu ergeben, daß öfters, aber nicht immer, sehr schwach gefärbter Rosenquarz und farbloser Milchquarz kürzere und spärlichere Asteriten enthielte, als kräftig roter Quarz, doch habe ich ungefähr dreimal so viel Rosenquarz als Milchquarzvorkommnisse untersucht. Sicherlich aber hat die Farbe des Rosenquarzes nichts zu tun mit dem Asterismus. Nach meinem Material kann ich nur angeben, daß immer der weiße Quarz in Pegmatiten, in dem Rosenquarz in einzelnen Partien vorkommt, auch Asteriten enthält oder — vorsichtiger ausgedrückt — enthalten kann; auch hier herrscht augenscheinlich starker Wechsel. Aber kein Bergkrystall, Rauchquarz, Amethyst, kein hydatogener Quarz auf Erz- oder Mineralgängen zeigt Asteriten und Asterismus, und wahrscheinlich gilt das auch von den freien Krystallen in Pegmatiten. Die Frage, ob in stark undulösen Quarzen der Pegmatite (wenn sie wirklich dazu gehören?) die Asteriten zerstört worden sind, muß ich offen lassen.

Mit den ersten Grundzügen der Erforschung der Phänomene des Asterismus, der Lichtpole und der je dazu gehörigen Asteriten und Miculiten im opaleszierenden Quarz hätte ich auch gern einiges über die geologischen Beziehungen herauszubekommen gewünscht. Leider fehlt es hier sehr an Grundlagen. Ich war deshalb bemüht, durch Ausflüge im Bayrischen Wald bei Zwiesel und Bodenmais, bei Tirschenreuth und Wunsiedel, im Erzgebirge usw. mich durch eigene Anschauung über das Vorkommen zu unterrichten. Die alten Gruben, von denen Gümbel so viel zu berichten hatte, sind jetzt meist auflässig, ihre Reste konnten im Walde nur mit Mühe oder gar nicht gefunden werden, und kleine Stückchen mußten aus dem Schotter der Wege und dergleichen aufgesucht werden. Doch ist es vielleicht möglich, folgende Übersicht über meist schon sicher erkannte Verhältnisse des Vorkommens zu geben.

1. Opaleszierender Quarz, Rosenquarz usw. tritt in größter Menge auf in Pegmatiten im Gneis, mögen diese Pegmatite die Lagerungsform von Linsen oder von Gängen oder von beiden zugleich haben. Hier sind die Körner des Quarzes riesengroß, und nur solcher Rosenquarz wird in Idar verschliffen, niemals ein »körniges« Stück. Auffällig ist es, daß Einschlüsse von anderen Mineralien gerade im Rosenquarz so äußerst selten sind: Joh. Böhms Mineralien Contor in Wien zeigte ein Stück Rosenquarz mit

Andalusit von Písek an; mir liegt durch die Güte des Herrn Oberbergrats R. Baldauf in Dresden ein Stückchen schön roter Rosenquarz von Alaska vor mit Einschluß von einem dunklen, dünnsäuligen Krystall unbekannter Art; der unten unter Nr. 21 erwähnte Rosenquarz mit Andalusit ist nur mit Mühe als gefärbt zu bestimmen. Dagegen stecken die Pegmatitmineralien im Bayrischen Wald und in anderen Gebieten (außer im Feldspat usw.) in weißem Quarz mit Asteriten als einem durch Flüssigkeitseinschlüsse getrübten opaleszierenden Milchquarz.

2. Einige Vorkommnisse von Rosenquarz gehören wohl Pegmatitgängen im Stockgranit an, wie z. B. die Vorkommnisse von Pechöfen bei Neudeck und von Königswart in Böhmen, von Neustadt bei Stolpen in Sachsen u. a.

3. Bei Frauenreuth bei Tirschenreuth liegt körniger bis sehr grobkörniger Rosenquarz (auch weißer Quarz) in kleineren linsenförmigen Einlagerungen im Gneis; doch sind dort nur Lesestücke zu finden. Bei Bodenmais fand ich im Waldgebiet der Blötz, NNO vom Orte, Rosenquarz als eine nur 10 cm mächtige Linse im Gneis; ein anderes Stück von dort zeigte Rosenquarz mit und farblosen Quarz ohne Asterismus in demselben Stück; das Stück zwischen Ludwigstal und Zwieseler Waldhaus gehört unzweifelhaft ebenfalls einer solchen kleinen Ausscheidung an, wie auch vom Anstehenden Stücke von opaleszierendem Quarz aus linsenförmigen Ausscheidungen herausgeschlagen wurden im Gneis vom Zwieseler Waldhaus, von Felsen 150 m unter dem Gipfel des Falkensteins, von Klautzenbach, vom Gipfel des großen Arber, vom Riesloch, von Unterried usw. Anderswo, auch im Bayrischen Walde, enthält solcher Quarz in kleineren Ausscheidungen im Gneis keine Asteriten; aus dem Gneis vom Zeidelmoos bei Wunsiedel, aus Gneis des sächsischen Erzgebirges und aus dem sächsischen Granulitgebiet habe ich kein Stück von opaleszierendem Quarz gefunden; bei einem kurzen Besuche des Eulengebirges konnte ich den von Dathe gefundenen Rosenquarz nicht finden, und opaleszierender Quarz kam mir dort auch nur einmal zu Händen.

Geologisch bedeutsame Folgerungen lassen sich also gewiß noch nicht aufstellen, zumal ich auch noch nicht angeben kann, ob Asteriten im Quarz als Gemengteil in kleinen Körnern von Gneis usw. vorkommen.

Im folgenden kurzen Verzeichnis der untersuchten Vorkommnisse von opaleszierendem Quarz in geographischer Anordnung sollen auch die Bezugsquellen genannt werden; darin bedeutet R Rosenquarz, Mi Milchquarz, Bl Blauquarz, Rch rauchbraunen Quarz, W weißen Milchquarz und E. K., daß ich das Vorkommnis selbst gesammelt habe.

1. Rosenquarzbruch am Hühnerkobel bei Rabenstein bei Zwiesel. R, zwei Kugeln zeigen bei trüber Beschaffenheit doch Epaster. W mit Beryll ergibt Diaster schon im Dünnschliff; W einer kleineren Linse, 8 m im Liegenden des Rosenquarzes, zeigt schwachen Diaster, den ich in

Stücken von anderen Stellen nicht wahrnehmen konnte. E. K. und alte Sammlungsstücke usw.

2. Stollen im Waldgebiet Blötz bei Bodenmais. R Rch Mi W; E. K.
3. Waldgebiet der Blötz NNO von Bodenmais R wie oben S. 47 erwähnt; E. K.
4. Gipfel des großen Arber, Schmitz im Gneis, W; E. K.
5. Riesloch bei Bodenmais, Schmitz im Gneis, W; E. K.
6. Maisried bei Bodenmais, Mi; E. K.
7. Böbrach bei Bodenmais, Bl; E. K.
8. Frath und Frathau, R Mi! Bl W Rch. Ein von winzigen Granaten ganz erfüllter und dadurch rosenroter Quarz zeigt noch im Dünnschliff schwachen Diaster und bei Paraboloidbeleuchtung Asteriten. Sieben kleine Kugeln von Milchquarz zeigen meist einzelne Asterstrahlen und einzelne Lichtpole. E. K.
9. Unterried, Schmitz im Gneis, W; E. K.
10. Schönberg bei Arnbruck, R Mi; eine Kugel von 16 mm Durchm. von recht reinem Milchquarz zeigt einzelne Asterstrahlen in schwer entzifferbarer Anordnung; Platten von Milchquarz mit millimeterbreiten scharfbegrenzten Bändern von Flüssigkeitseinschlüssen zeigen schönen Diaster ohne jede Störung durch diese Bänder; E. K.
11. Eck bei Arnbruck, R Mi Bl; E. K.
12. Hörnlberg bei Lam, nur klarer W mit schwarzem Granat untersucht; aus Sammlungen in Dresden und von Herrn Heinrich Sack in Regensburg.
13. Kreuzseige bei Harlachberg bei Bodenmais, Mi Rch W; E. K.
14. Brandten bei Zwiesel, Mi; E. K.
15. Klautzenbach bei Zwiesel, W; E. K.
16. Wald zwischen Ludwigstal und Zwieseler Waldhaus, R vgl. S. 45; E. K.
17. Bei der Ludwigstanne beim Zwieseler Waldhaus, Mi; E. K.
18. Felsen 150 m unter dem Gipfel des Großen Falkensteins, Mi aus W zu einem Präparat von wenigen mm³; E. K.
19. Waldgebiet Taferlhöhe bei Oberfrauenau, W Bl Mi; E. K.
20. Birkhöhe in Zwiesel, Mi Rch W; E. K.
21. Zwieselberg bei Zwiesel, (fast farbloser) R (mit Andalusit); sicheres Vorkommen, erhalten von Maucher, München.
22. Kreuzberg in Pleystein, R bis Mi; eine fast farblose Kugel von 24 mm Durchm. zeigt schwachen Epaster; erhalten von Lehrer J. Eichinger in Pleystein.
23. Tirschenreuth, R; erhalten von Dr. Alb. Schmidt in Wunsiedel.
24. Frauenreuth, R Mi; E. K.
25. Garmersreuth, R; altes Stückchen aus der Freiberger Min. Niederlage.
26. Neustadt bei Stolpen in Sachsen; ein Dutzend Handstücke im Kgl. Min. Mus. in Dresden zeigen stets R und Bl.
27. (Schlegel bei Neurode) Niederschlesien durch Dr. F. Krantz in Bonn von einem Bergmann in Schlegel, R.
28. Dorfbach bei Wüste-Waltersdorf im Eulengebirge. Mi; E. K.
29. Pechöfen, S. von Neudeck, Erzgebirge, Böhmen, R trübe, von Dr. K. Dieroff in Gera-Reuß.

30. Königswert in Böhmen, R sehr trübe, von Frl. Julia Schildbach in Marienbad.
31. Písek in Böhmen, R, von Min. Nied. in Freiberg, Sa.
32. Rožna, Hradisko Berg, in Mähren, sehr blasser R bis Mi, Sammlung der T. H. in Dresden.
33. Lange Wand bei Iglau in Mähren, R; vom Lehrerklub für Naturkunde in Brünn.
34. Gamsenegg bei Guttenstein in Kärnten, R; aus Sammlung Kühnscherf in Dresden.
35. Prävali in Kärnten, R; aus dem Min. Mus. in Breslau, »1876 durch A. v. Lasaulx durch Ferstl erhalten«.
36. Arendal in Norwegen, R W; aus Dresdner Sammlungen.
37. Insel Narestö bei Arendal, R; von Min. Nied. in Freiberg, Sa.
38. Kragerö in Süd-Norwegen, W, enthält die großen Krystalle von Titanit; von Maucher in München.
39. Langesundsfjord in Norwegen, R; von Oberbergrat R. Baldauf gesammelt.
40. Risör und Söndeled bei Risör, R Mi Rch; drei Kugeln von R sind zu trübe, um Epaster zu zeigen; von Maucher in München.
41. Moß in Norwegen, R; von Direktor Bär in Asch aus Material der Porzellanfabrik in Selb.
42. Grönland; reiner Mi aus Kgl. Min. Mus.; Rch mit blauem Schimmer auf polierten Flächen aus Kgl. Min. Mus.; R aus dem Ilna-Fjord, von Prof. Böggild in Kopenhagen.
43. Impilahti am nördl. Ufer des Ladogasees, R; aus Sammlung Kühnscherf von A. H. Petander in Helsingfors.
44. Tammela in Finnland, R; von Dr. Krantz in Bonn.
45. Pargas in Finnland, Bl; von Min. Nied. in Freiberg, Sa.
46. Ukimowskische Gruben im Ural, R, sehr blaß und rein, auf Kugel Epaster; aus dem Kgl. Min. Mus. in Dresden.
47. Kolywan am Ob, Gouv. Tomsk, Sibirien, R; Dresdener Sammlungen, alte Stücke, z. T. mit der Etikette »Sibirien«.
48. Ávila in Spanien, R; von Min. Nied. in Freiberg, Sa., aus Sammlung Garbari.
49. Gweebare Range, Donegal Co, Irland, Bl (mit Beryll); von Min. Nied. in Freiberg, Sa.
50. Aiais, Berg am Gouchassib-rivier, Deutsch-Südwestafrika, R; aus Sammlung der Königl. Bergakademie in Berlin.
51. Donkerhuk, Deutsch-Südwestafrika, R sehr blaß; aus Sammlung der Königl. Bergakademie in Berlin.
52. Rössing bei Swakopmund, Deutsch-Südwestafrika, R, W mit Beryll; auf klarer Kugel von R nur Epaster, keine Lichtpole; von Prof. E. Kaiser in Gießen.
53. Antsirabé, Madagaskar, R, eine Kugel von 30 mm Durchmesser zeigt Epaster und die Lichtpole $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}1\}$; vom Comptoir min. géol. Genf.

54. Madagaskar, R, mit äußerst kräftigem Diaster und Lichtpolen; kleines Stück aus Sammlung Damour von Dr. Krantz in Bonn.
55. Ceylon, drei verschiedene Stücke R; eine sehr reine, aber durch eine große Menge von orthomikroskopischen Nadeln stark getrübte Kugel von 19 mm Durchmesser zeigt keinen Diaster, während eine dünnere Platte guten Polyaster zeigt; von Dr. Krantz in Bonn, »sicher von Ceylon«.
56. Korea, 30 Li südlich von Wiwön, R; gesammelt von C. Gottsche, aus Kgl. Min. Mus. in Berlin.
57. Nagato, Provinz Iwaki, Japan, R; von Maucher in München, direkt aus Japan bezogen.
58. Alaska, R; von H. Menn in Idar durch Oberbergrat Baldauf in Dresden.
59. Californien, R, Kugel von 27 mm Durchmesser mit Epaster und den Lichtpolen $\{10\bar{1}2\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}0\}$; von Foote in Philadelphia.
60. Custer Co, Süd-Dakota, U. S. A., R und W; von Foote in Philadelphia, großer Block im Kgl. Min. Mus. in Dresden von Oberbergrat R. Baldauf.
61. Chesterfield, Mass., U. S. A., farbloser klarer Quarz mit grünem Turmalin (mit rotem Kern); im Kgl. Min. Mus. in Dresden.
62. Virginia, U. S. A., glasiger, farbloser Quarz mit schwarzem Turmalin; im Kgl. Min. Mus. in Dresden.
63. Paris, Maine, U. S. A., R; von der Min. Nied. in Freiberg, Sa., aus Sammlung Garbari.
64. Goshen, Mass., U. S. A., R; aus Sammlung der Kgl. Bergakademie in Freiberg, Sa.
65. »Brasilien«, R zahlreiche Stücke und Kugeln aus Schleifereien in Idar.
66. Bruch am Ufer des Baches Pirabanha, 4 geogr. Meilen südlich von Joahyma de Arrassuahy, Minas Geraes, Brasilien, R und fast farbloser, sehr klarer Mi; Kugel von R mit Epaster und 48 Lichtpolen, Kugel von Mi zeigt in hellster Sonne nur einen schwachen Lichtpol; gesammelt von Oberbergrat R Baldauf, ein prachtvoller Block von R von ihm geschenkt im Kgl. Min. Mus. in Dresden.
67. Minas Geraes, wasserklarer Quarz mit sehr schwachem Tyndallkegel, Asteriten wie Bild 2, Taf. III; von C. W. Keßler in Idar.
68. Berg Corcovado bei Rio de Janeiro, W, strotzt von orthomikroskopischen Nadeln; im Kgl. Min. Mus. in Dresden.
69. Carrizal, Prov. Rioja, Argentinien, R; aus Kgl. Min. Mus. in Berlin, gesammelt 1881 von Brackebusch.
70. Sierra de Córdoba, Argentinien, R; aus Sammlung der Kgl. Bergakademie in Freiberg, Sa., gesammelt 1874 von A. Stelzner.
71. Broken Hill, N.-S.-Wales, Australien, Bl mit starkem Tyndallkegel, feinstem, hypomikroskopischem Staub und wenig kurzen Asteriten; von Min. Nied. in Freiberg, Sa.

Am Neujahrstage 1915.

III. Krystallographische Untersuchungen über das Biphenyl und seine Abkömmlinge.

Von

Karl Mieleitner in München.

(Mit 21 Textfiguren.)

Die krystallographischen Eigenschaften des Biphenyls und mehrerer seiner Abkömmlinge wurden bereits früher zum Teil beschrieben, doch fehlte eine systematische Untersuchung dieser Körperklasse. Eine solche vorzunehmen war der Zweck der folgenden Arbeit.

Da die Metaderivate nur äußerst unvollkommen bekannt und die wenigen beschriebenen überdies meist besonders schwierig darzustellen sind, habe ch auf ihre Untersuchung von vorneherein verzichtet, von Ortho- und Paraderivaten dagegen alle untersucht, die ich mir verschaffen konnte. Leider war eine Anzahl davon nicht zur Krystallisation zu bringen, sodaß es unmöglich war, eine ganz lückenlose Reihe zu beschreiben.

Biphenyl, $C_6H_5 . C_6H_5$, Schmelzpunkt 70°[1]).
(Käuflich von Kahlbaum.)

Das B. wurde schon von Bodewig und von Calderon untersucht. Ersterer[2]) beschreibt Tafeln mit $c\{001\}$ und $m\{110\}$, Letzterer[3]) einen Krystall mit c, m und Zwillingsbildung nach $\{101\}$. Die folgenden Angaben beruhen auf eigenen Beobachtungen.

Monoklin prismatisch; $a:b:c = 1,4428:1:5,4331$, $\beta = 94°46'$.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$, $r\{101\}$, $a\{100\}$.

Gut meßbare Krystalle sind selten. Bei raschem Abkühlen kommen aus allen Lösungsmitteln schuppige Aggregate; die Krystalle sind taflig nach c und meistens so dünn, daß keine andere Fläche meßbar ist; die Begrenzung bildet m, allein oder mit b. Aus Aceton einmal stark nach der

---

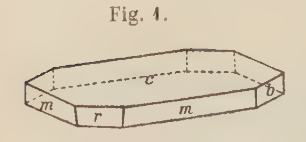
1) Die hier angegebenen Schmelzpunkte sind die an den von mir untersuchten Krystallen gefundenen.

2) Diese Zeitschr. 3, 411.

3) Ebenda 4, 240.

a-Axe verlängerte Krystalle, c sehr schmal; aus allen anderen Lösungsmitteln, auch bei den übrigen Krystallisationen aus Aceton, trat b stark zurück oder fehlte gänzlich. Aus Äther meßbare Krystalle mit c und m, letzteres schmal und durch Spaltrisse nach c gestreift, sehr selten $m:m$ meßbar; a nur selten und ganz untergeordnet. Aus Methyl- und Äthylalkohol, Äthyl- und Amylacetat, Ligroin, Eisessig, Xylol, Toluol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff dünne Tafeln mit c und m; aus Schwefelkohlenstoff besonders große Tafeln mit c, m und b, selten auch mit a. Nur ein einziges Mal aus Ätheralkohol r ganz klein, aber vorzüglich meßbar (Fig. 1).

Fig. 1.



	Mieleitner		Calderon
	Berechnet:	Beobachtet:	Beobachtet:
$a:c = (100):(001) =$	85° 14′	85° 15′ appr.	—
$c:q = (001):(011) =$	79 32	—	—
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*110 22	—
$r:c = (101):(001) =$	—	*70 37½	—
$c:m = (001):(110) =$	—	*87 17	87° appr.
$r:m = (101):(110) =$	56 28	56 30	—
$a:q = (100):(011) =$	89 08	—	—

Spaltbarkeit: höchst vollkommen nach c, wonach der Körper abblättert; auf c stets Perlmutterglanz. Deutliche Spaltbarkeit auch nach b und a. Die dünnen Tafeln zeigen oft Spaltrisse nach b (nicht auch nach a), die sehr weichen Blättchen sind biegsam, aber nicht elastisch.

Zwillingsbildung konnte ich keine wahrnehmen; Calderon gibt eine solche nach $\{101\}$ an[1]).

Ebene der optischen Axen ist b; auf c sieht man in Luft eine optische Axe im spitzen Winkel β, in Zedernöl sind beide optische Axen sichtbar. Die Axe im spitzen Winkel β ist 20° 45′ gegen die Normale zu c geneigt, der scheinbare Axenwinkel (in Zedernöl) beträgt 78½° für weißes Licht, für gelb der Quecksilberlampe 79° 05′, für grün 78° 31′, für blau 77° 51′; der scheinbare Abstand der Richtungen der optischen Axe im spitzen Winkel β beträgt in Zedernöl: *Hg* weiß — *Hg* gelb 0° 01′ gegen die Normale zu c; *Hg* gelb — *Hg* grün 0° 02′ gegen c; *Hg* gelb — *Hg* blau 0° 44′ gegen die Normale zu c. Die bei vorzüglich spaltbaren Körpern vielfach zu beobachtende Eigenschaft, daß eine Mittellinie nahezu senkrecht auf der Ebene der Spaltbarkeit steht, findet sich hier nicht, vielmehr ist die Neigung der beiden optischen Axen sehr ungleich (20° 45′ und 57° 45′) gegen die Normale zu c.

1) Calderons $\{101\}$ ist von meinem r verschieden.

Spez. Gewicht: Schröter[1]) fand 1,165; ich bestimmte[2]) 1,189; Mol.-Gewicht: 154,08; Mol.-Volumen: 129,59.

$$\chi : \psi : \omega = 5{,}6798 : 2{,}5504 : 13{,}8571.$$

Versuche, eine andere Modifikation zu erhalten, waren erfolglos. Beim Erkalten der geschmolzenen Masse unter dem Lehmann'schen Erhitzungsmikroskop bildete sich stets sofort die beschriebene, an der Spaltbarkeit und den optischen Eigenschaften leicht erkennbare Modifikation. Auch ließ ich den Körper auf heißem Wasser schmelzen und dann erstarren, oder ich goß eine konzentrierte Lösung in Äther oder Aceton in Wasser von 60—65°; das Lösungsmittel verdampfte sofort, das Biphenyl fiel in Form dünner Tafeln aus, die der beschriebenen Modifikation angehörten.

Ortho-Derivate.

Bezüglich der Monohalogenide sind Angaben über die Chlor- und die Bromverbindung vorhanden. Das **o-Chlorbiphenyl**, $C_6H_5 . C_6H_4Cl$, entsteht nach Kramer[3]) beim direkten Chlorieren des Biphenyls und bildet monokline Doppelpyramiden vom Schmelzpunkt 34°. Ich versuchte wiederholt die Kramer'sche Darstellung ohne dabei den Körper zu erhalten[4]).

Das **o-Brombiphenyl** bildet nach Schultz, Schmidt und Strasser[5]) ein bei — 20° noch flüssiges Öl.

Von Dihalogeniden ist das **o-o'-Dichlorbiphenyl** bekannt und von Fock[6]) untersucht. Es krystallisiert nach dem Genannten rhombisch, Schmelzpunkt 57°; $a : b : c = 0{,}8297 : 1 : 0{,}7459$; ohne Spaltbarkeit, Ebene der optischen Axen $= \{001\}$, erste Mittellinie $=$ Axe b. Das **o-o'-Bitolyl**, $CH_3C_6H_4 . C_6H_4CH_3$, wurde von Zincke[7]) dargestellt als flüssiges Öl.

Die beiden Nitroverbindungen sind bekannt.

o-Nitrobiphenyl, $C_6H_5 . C_6H_4NO_2$, Schmelzpunkt 37°.
(Dargestellt nach Keller[8]), S. 13.)

Der Körper wurde schon von Fock[9]) untersucht; ich erhielt ihn in Form feiner, oft tafelförmig aneinandergewachsener Nadeln, die eine Messung

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883, **14**, 2516.

2) Wie bei allen folgenden Bestimmungen ließ ich den Körper nach dem Absaugen der stets anhaftenden Luftbläschen in Thouletscher Lösung schweben und bestimmte deren Dichte mittels der Mohr-Westphalschen Wage (bei Zimmertemperatur).

3) Liebigs Annalen 1877, **189**, 142.

4) Auch Schultz konnte bei der direkten Chlorierung von Biphenyl nur das *p-p'*-Dichlorbiphenyl erhalten (Liebigs Annalen 1881, **207**, 339).

5) Liebigs Annalen 1881, **207**, 353.

6) Ref. diese Zeitschr. **32**, 98.

7) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, **4**, 396.

8) Über Derivate des Biphenyls, Inaugural-Diss., München 1911.

9) Diese Zeitschr. **7**, 38; daselbst auch Figur.

nur selten und angenähert gestatteten. Ich gebe daher das von Fock berechnete Axenverhältnis an. Auch Fock fand die Werte sehr schwankend.

Rhombisch; $a:b:c = 0,9241:1:0,6728$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $o\{111\}$.

Die Prismenflächen sind gestreift und meist ohne deutliche Endform, o tritt sehr unregelmäßig auf; ich konnte überhaupt keine einigermaßen genaue Messung davon erhalten. Der Habitus ist aus allen organischen Lösungsmitteln der gleiche.

	Fock:		Mieleitner:
	Berechnet:	Beobachtet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*86° 03′	85° 44′
$o:o = (111):(\bar{1}\bar{1}1) =$	—	*89 29	89 00 appr.
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	56° 56′	57 04	—
$o:o = (111):(\bar{1}11) =$	61 57	62 16	62 appr.
$a:r = (100):(101) =$	54 04½	—	—
$c:q = (001):(011) =$	33 41½	—	—

Spaltbarkeit: nicht wahrnehmbar.

Eine optische Untersuchung ist wegen der Unvollkommenheit des Materials unmöglich; auf m gerade Auslöschung.

Spez. Gewicht: 1,440; Mol.-Gewicht: 199,09; Mol.-Volumen: 138,26.

$$\chi:\psi:\omega = 5,5986:6,0584:4,0762.$$

o-o′-Dinitrobiphenyl, $NO_2C_6H_4 . C_6H_4NO_2$, Schmelzpunkt 124°.
(Käuflich von Schuchardt in Görlitz.)

Der Körper wurde schon von Fock[1]) beschrieben, der daran folgende Formen fand: $m\{110\}$, $c\{001\}$, selten und untergeordnet auch $\omega\{\bar{1}11\}$ und $a\{100\}$, $g\{021\}$ nur einmal in minimaler Ausdehnung. Die folgenden Angaben nach eigenen Beobachtungen:

Monoklin prismatisch; $a:b:c = 1,2927:1:0,9089$; $\beta = 121° 36½′$.

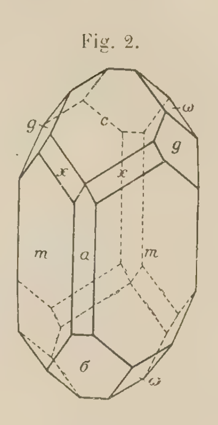
Bebachtete Formen: $m\{110\}$, $c\{001\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $a\{100\}$, $s\{\bar{2}01\}$, $g\{021\}$, $x\{221\}$.

Aus Alkohol langprismatische Krystalle nach der c-Axe mit vorzüglich ausgebildeten Flächen, oft nur m und c; meist auch d, untergeordnet, selten so groß wie c und dann nur an einem Ende; ω meist klein, aber häufig an beiden Enden beide Flächen. Aus Aceton große Krystalle, aber die Flächen, besonders c, durch Streifung gestört, meist kurzprismatisch oder taflig nach m, selten taflig nach c; x, ω und g treten unregelmäßig und

1) Diese Zeitschr. **32**, 254.

in sehr wechselnder Größe auf, sehr selten, aber einmal ziemlich groß ausgebildet *s*. Aus Äthyl- und Amylacetat und Mischungen beider rhomboëderähnliche Krystalle mit *m* und *c*, die gleich groß entwickelt sind; die übrigen Flächen sind nur selten und dann untergeordnet. Ebenso aus Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, aus diesem aber ebenso wie aus Benzol, Xylol, Toluol und Ligroin auch langprismatische Krystalle nach der *c*-Axe, bestehend aus *m* und *c*, selten noch *ω*; ebenso aus Eisessig. Aus allen Lösungsmitteln findet sich bisweilen *a*, stets untergeordnet und sehr selten beide Flächen, meist nur (100). Bei stärkerer Ausbildung der Endflächen tritt die Ähnlichkeit mit einem Rhombendodekaëder deutlich hervor (Fig. 2).

Fig. 2.



	Mieleitner Berechnet:	Mieleitner Beobachtet:	Fock Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*95° 30′	95° 26′
$m:c = (110):(001) =$	—	*69 22	69 38
$\omega:c = (\bar{1}11):(001) =$	—	*57 10	56 59
$a:c = (100):(001) =$	58° 23½′	58 30	58 51
$c:q = (001):(011) =$	37 44½	—	—
$a:r = (100):(101) =$	34 54½	—	—
$\omega:\omega = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) =$	83 18	83 09	82 58
$\omega:a = (\bar{1}11):(\bar{1}00) =$	80 59	81 00	81 15
$m:s = (\bar{1}10):(\bar{2}01) =$	61 24	61 30	—
$m:g = (110):(021) =$	35 36	35 24	35 20 } 67° 28′
$g:\omega = (021):(\bar{1}11) =$	31 25	31 28	
$g:c = (021):(001) =$	56 58	56 56	56 56
$c:s = (001):(\bar{2}01) =$	77 00	77 10 appr.	—
$a:x = (100):(221) =$	41 06	41 14	—
$m:x = (110):(221) =$	22 11	22 21	—
$a:g = (100):(021) =$	73 24	73 30	—
$x:x = (221):(2\bar{2}1) =$	70 10	70 30	—

Spaltbarkeit: deutlich nach *m*.

Bezüglich der optischen Eigenschaften fand ich Fock's Angaben bestätigt: Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Auslöschungsrichtung auf *m* etwa 15° gegen die Axe *c* geneigt; in dieser Richtung erblickt man eine optische Axe, und zwar scheinbar etwa 50° geneigt gegen die zugehörige Normale.

Spez. Gewicht: 1,450; Mol.-Gewicht: 244,08; Mol.-Volumen: 168,33.

$$\chi:\psi:\omega = 7{,}1361:5{,}5202:5{,}0174.$$

Auch die beiden Amidoverbindungen sind bekannt. Das **o-Amidobiphenyl**, $C_6H_5 . C_6H_4NH_2$, stand mir zwar zur Verfügung, doch konnte ich es nicht zur Krystallisation bringen. Nach Keller[1]) bildet es weiße, spießige Nadeln vom Schmelzpunkt 48—49°.

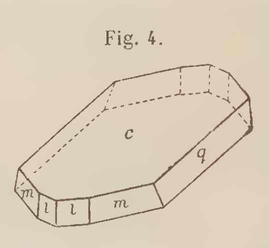
o-o-Diamidobiphenyl, $NH_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . NH_2$, Schmelzpunkt 81°.
(Käuflich von Schuchardt.)

Monoklin prismatisch; $a : b : c = 1,3522 : 1 : 3,3760$; $\beta = 100° \; 19\frac{1}{2}'$.
Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $l\{210\}$, $q\{011\}$.

Aus Alkohol kleine bräunliche Krystalle, taflig nach c, begrenzt durch m; andere Flächen nie auch nur angedeutet; bei Beimengungen von Äther und aus diesem allein dünne Blättchen. Aus Aceton meist nach der c-Axe langprismatische Krystalle mit c und m, einmal untergeordnet l; c meist stark gestreift. Aus Äthyl- und Amylacetat, aus Mischungen beider und besonders aus Methylalkohol große, bisweilen vollkommen rhomboëderähnliche Formen mit m und c; so gleicht der Körper äußerst der gleichen Ausbildung des o-o'-Dinitrobiphenyls. Aus Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff — mit dem der Körper allerdings meist verschmiert — teils nach c dünntaflige, teils nach der c-Axe langprismatische Krystalle, nie beide Formen zugleich; aus konzentrierten Lösungen scheint die erstere, aus verdünnten die letztere Ausbildung vorwiegend zu krystallisieren. Aus Toluol sehr langprismatische Krystalle, oft zu Rosetten vereinigt, aus Xylol taflige Krystalle mit vorherrschend c, begrenzt durch m und q, meist sehr dünn; doch ist zu erkennen, daß die Begrenzung durch q erfolgt, nicht etwa durch $\{010\}$; an dickeren Tafeln ist q meßbar, wenn auch nicht besonders gut (Fig. 3, 4).

Fig. 3.

Fig. 4.



		Berechnet:	Beobachtet:
$m : c$	$= (110) : (001) =$	—	*83° 49′
$a : r$	$= (100) : (101) =$	20° 11′	—
$c : q$	$= (001) : (011) =$	—	*73 15
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*106 08
$m : q$	$= (110) : (011) =$	37 15	37 20 appr.
$l : l$	$= (210) : (2\bar{1}0) =$	67 16	67 21
$a : c$	$= (100) : (001) =$	79 40½	—
$l : c$	$= (210) : (001) =$	81 25	81 29
$q : l$	$= (011) : (210) =$	55 01	55 14

1) a. a. O., S. 15.

Spaltbarkeit: äußerst vollkommen nach *c*, nach anderen Flächen nicht wahrnehmbar.

Zwillingsbildungen: an den nach der *c*-Axe verlängerten Krystallen sind Zwillingsbildungen nach *m* sehr häufig, an den dünntafligen Krystallen ebenso häufig Zwillingsbildungen nach *c*; beide zugleich fanden sich nie.

Ebene der optischen Axen ist {010}; der Axenwinkel ist auf *c* sehr groß, so daß auch in Zedernöl keine optische Axe sichtbar ist, doch macht das sichtbare Bild einen nach der Normalen zu *c* durchaus symmetrischen Eindruck.

Spez. Gewicht: 1,309; Mol.-Gewicht: 184,12; Mol.-Volumen: 140,66.

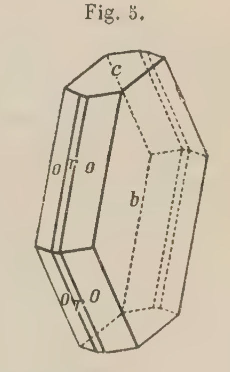
$$\chi : \psi : \omega = 4,2623 : 3,1521 : 10,6414.$$

o-o′-Tetramethyl-Diamidobiphenyl, $N(CH_3)_2 . C_6H_4 . C_6H_4N(CH_3)_2$,
Schmelzpunkt 73°.
(Dargestellt von Keller[1].)

Rhombisch bipyramidal; $a : b : c = 0,8647 : 1 : 0,7945$.

Beobachtete Formen: *b* {010}, *o* {111}, *c* {001}, *r* {101}.

Fig. 5.



Aus Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol, Äthyl- und Amylacetat, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff bräunlichgelbe Krystalle mit *b* und *o*, taflig nach *b*, zumeist sehr regelmäßig ausgebildet. Die Basis fehlt ganz oder tritt nur an einem Ende untergeordnet auf. Aus Aceton Krystalle nach der *a*-Axe verlängert, vorherrschend *b* und *c*, daneben *o*. Ein einziges Mal trat bei dieser Ausbildung *r* untergeordnet auf. Die Beschaffenheit der Flächen ist gut (Fig. 5).

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (\bar{1}11) =$	—	*71° 21′
$o : b = (111) : (010) =$	—	*59 43
$a : m = (100) : (110) =$	40° 51′	—
$c : q = (001) : (011) =$	38 28	—
$r : c = (101) : (001) =$	42 22	42 22
$o : c = (111) : (001) =$	50 26	50 29

Spaltbarkeit: unvollkommen nach *b*. Oft haben die Krystalle in der Mitte von *b* in der Richtung $c : \bar{c}$ eine Naht aus Flüssigkeitseinschlüssen, nach der sie auseinanderbrechen.

1) Diss., S. 21.

Auf einer Platte parallel zu c geschliffen erblickt man in Kanadabalsam die beiden optischen Axen. Die erste Mittellinie steht senkrecht auf c, Ebene der optischen Axen ist b.

Spez. Gewicht: 1,135; Mol.-Gewicht: 240,18; Mol.-Volumen: 211,60.

$$\chi : \psi : \omega = 5,8397 : 6,7533 : 5,3655.$$

Versuche, eine andere, etwa monokline Modifikation zu erhalten, waren erfolglos; sie wurden außerdem durch die leichte Flüchtigkeit des Körpers erschwert.

Von den Oxyverbindungen ist das o-Oxybiphenyl überhaupt noch nicht dargestellt.

o-o′-Dioxybiphenyl, $HOC_6H_4 \,.\, C_6H_4OH$. Schmelzpunkt 98°.

(Von der Fabrik für Teer- und Erdöl-Industrie, Berlin.)

Rhombisch bipyramidal; $a : b : c = 1,1819 : 1 : 1,8277$.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $a\{100\}$, $x\{112\}$, $s\{201\}$, $y\{401\}$, $v\{302\}$, $z\{105\}$, $w\{502\}$, $e\{223\}$, $i\{221\}$, $g\{421\}$, $d\{225\}$, $f\{119\}$, $u\{1.1.30\}$, $k\{021\}$.

Aus Äthyl- und Amylacetat Krystalle taflig nach c, begrenzt durch i, untergeordnet g und k; ebenso aus Methylalkohol, Aceton, Eisessig, Ligroin, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Xylol (Fig. 6). Statt i ist oft o oder x vorhanden, selten aus Aceton e statt i. Die Flächen sind bei sämtlichen Krystallisationen aus den angegebenen Lösungsmitteln wenig gut und durch Vicinalflächen gestört. Aus einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff bei langsamem Abkühlen sehr vollkommene Krystalle mit c, o und x, manchmal auch s, genau wie

Fig. 6. Fig. 7.

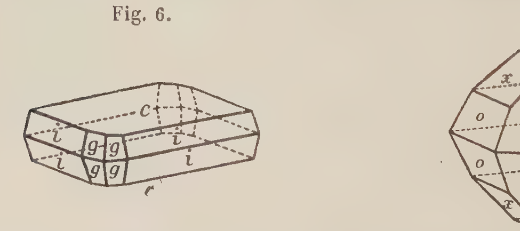


Fig. 7. Die nämliche Kombination mit vorzüglich entwickelten Flächen aus Alkohol allein bei langsamem Abkühlen von 50° auf 30° im schwedischen Topf; schmal findet sich daneben noch a; $\{\bar{2}01\}$ und $\{\bar{1}00\}$ fehlen scheinbar stets. Selten treten noch untergeordnet auf: y, v, z, w und d, meist nur in einzelnen Formen von wechselnder Größe. Aus Alkohol bei langsamem Verdunsten bei Zimmertemperatur noch folgende Ausbildungen: c vorherrschend, dann von den e-Flächen (223) und $(2\bar{2}3)$ groß, die hintere Hälfte des Krystalls nur von $s(\bar{2}01)$ gebildet; (201), $(\bar{2}23)$ und $(\bar{2}\bar{2}3)$ nur

ganz schmal als Kantenabstumpfung[1]). Selten *f*; *u* einmal als Vicinalfläche, aber gut meßbar (Fig. 8). Ebenfalls aus (verdünntem) Alkohol bei Zimmertemperatur taflige Krystalle nach *a*, darauf *s* als Streifung; *c* gut entwickelt, dann *o*, alle vier Flächen sehr gleichmäßig ausgebildet; *x* auf

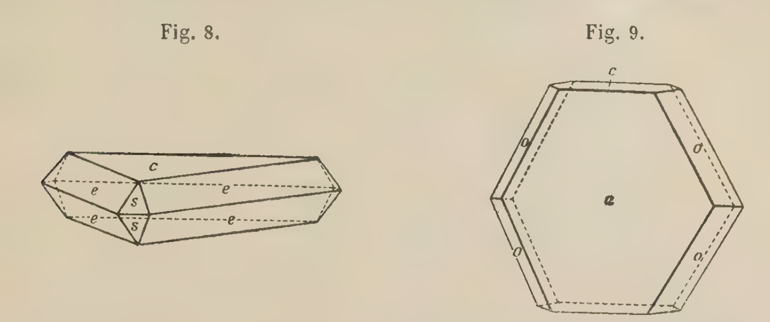


Fig. 8. Fig. 9.

o als Streifung; untergeordnet *s*, nur $(20\bar{1})$ und $(\bar{2}0\bar{1})$, doch fehlt *s* meist ganz (Fig. 9). Selten sind endlich Krystalle (ebenfalls aus Alkohol bei Zimmertemperatur) mit *c* vorherrschend, dann *y*, *v*, *s* und *z* etwa gleich groß, von Pyramiden nur *x* mit *o* als Streifung.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:o = (100):(111) =$	53° 26′	53° 26′
$a:s = (100):(201) =$	17 55	17 56½
$a:x = (100):(112) =$	—	*60 17
$a:y = (100):(401) =$	9 11	9 24
$a:r = (100):(101) =$	34 51	—
$c:q = (001):(011) =$	61 19	—
$a:m = (100):(110) =$	49 46	—
$a:w = (100):(502) =$	14 30	14 48
$a:v = (100):(302) =$	23 19	23 16
$a:z = (100):(105) =$	72 05	72 25
$o:s = (111):(201) =$	46 44	46 43
$x:s = (112):(201) =$	48 02	48 06½
$x:s = (\bar{1}12):(201) =$	105 56	105 48
$e:s = (\bar{2}23):(201) =$	109 04	109 26
$c:k = (001):(021) =$	74 42	74 50
$i:k = (221):(021) =$	39 12	38 57
$x:o = (112):(111) =$	17 13	17 10
$x:o = (\bar{1}12):(111) =$	68 38	68 55
$x:o = (1\bar{1}2):(111) =$	82 32	82 18
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	*89 21

1) Die scheinbare Polarität nach der *a*-Axe wird durch die Gestalt der Ätzfiguren auf *c* und *s* widerlegt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:x = (001):(112) =$	50° 07′	50° 07′
$x:x = (112):(1\bar{1}2) =$	75 24	75 30
$c:e = (001):(223) =$	57 56	58 11
$e:e = (223):(2\bar{2}3) =$	80 36	80 41
$e:e = (223):(\bar{2}23) =$	66 22	66 31
$c:i = (001):(221) =$	78 12	78 27
$g:i = (421):(221) =$	19 18	19 18
$c:d = (001):(225) =$	43 45½	43 51
$c:g = (001):(421) =$	82 56	82 33
$c:f = (001):(119) =$	14 54	14 47
$c:u = (001):(1.1.30) =$	4 34	4 33

Spaltbarkeit: vollkommen nach c, nach anderen Flächen nicht wahrnehmbar.

Zwillinge nach {110} und {101} sind aus allen Lösungsmitteln ziemlich häufig, besonders bei pyramidalem Habitus.

Auf einem Spatblättchen nach c kann man erkennen, daß a Ebene der optischen Axen ist; ihr Winkel ist sehr groß, so daß sie nicht sichtbar sind, die zweite Mittellinie steht senkrecht auf c.

Spez. Gewicht: 1,342; Mol.-Gewicht: 186,08; Mol.-Volumen: 138,66.

$$\chi : \psi : \omega = 4{,}7323 : 4{,}0040 : 7{,}3237.$$

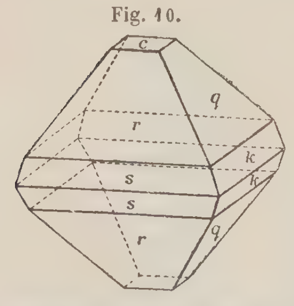
o-o′-Dimethoxybiphenyl, $CH_3OC_6H_4 . C_6H_4OCH_3$. Schmelzpunkt 155°. (Dargestellt von Keller[1].)

Rhombisch bipyramidal; $a:b:c = 0{,}9945 : 1 : 1{,}3934$.

Beobachtete Formen: r {101}, q {011}, s {201}, k {021}, c {001}, l {031}.

Aus Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Xylol pseudooktaëdrische Krystalle, gebildet von r und q; untergeordnet treten s und k auf, selten am gleichen Krystall und meist nur je eine Fläche. Aus Äthyl- und Amylacetat sowie Methylalkohol sehr gleichmäßig ausgebildete Krystalle mit r, q, s und k, letztere beiden stets schmal, aber alle vier Flächen. Einmal aus Amylacetat l neben q, aus Methylalkohol c, mäßig groß und nur (001). Aus wässerigem Alkohol und Äthyl-Amylacetat auch tafelförmige Krystalle nach r; q ganz schmal, s und k fehlen. Die stets kleinen Krystalle haben lebhaften Diamantglanz, die Flächen sind vorzüglich entwickelt, nur aus Methylalkohol und Amylacetat zeigen r und q oft horizontale Streifung und Störung durch nicht bestimmbare Vicinalflächen (Fig. 10).

Fig. 10.



1) Diss., S. 37.

Wegen der großen Ähnlichkeit der Domenwinkel, und da eine optische Unterscheidung der Flächen äußerst schwierig ist, wurden zahlreiche Messungen ausgeführt. Dabei schwankte der Winkel $r:r$ von 109° 06′ bis 109° 57′, der Winkel $q:q$ von 107° 42′ bis 109° 23′, so daß einige Male die Flächen nicht zu unterscheiden waren. Doch waren am gleichen Krystall die Schwankungen der r-Winkel weit geringer (nie über 32′) als die der q-Winkel, die Differenzen bis zu $1\frac{1}{2}°$ ergaben.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (101):(\bar{1}01) =$	—	*109° 34′
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	—	*108 $40\frac{1}{2}$
$s:s = (201):(\bar{2}01) =$	141° 08′	141 17
$k:k = (021):(0\bar{2}1) =$	140 31	140 24
$a:r = (100):(101) =$	35 31	—
$a:m = (100):(110) =$	44 $50\frac{1}{2}$	—
$r:q = (101):(011) =$	70 39	70 19
$r:k = (101):(021) =$	78 46	78 43
$s:q = (201):(011) =$	78 49	78 52
$s:k = (201):(021) =$	83 33	83 40
$q:l = (011):(031) =$	22 13	22 30
$r:l = (101):(031) =$	82 $16\frac{1}{2}$	82 20 appr.
$s:l = (201):(031) =$	85 34	85 40

Spaltbarkeit: unvollkommen nach r, noch etwas geringer nach q, auf den übrigen Flächen muscheliger Bruch.

Auf einer Platte parallel zu c geschliffen sieht man beide optische Axen; ihre Ebene ist {010}, ihr Winkel beträgt (in Luft) höchstens 5°, das Axenbild gleicht fast dem optisch einaxiger Krystalle.

Spez. Gewicht: 1,268; Mol.-Gewicht = 214,11; Mol.-Vol. = 168,86.

$$\chi : \psi : \omega = 4{,}9304 : 4{,}9577 : 6{,}9081.$$

Auch die beiden Ortho-Biphenylkarbonsäuren sind bekannt.

o-Biphenylkarbonsäure, $C_6H_5.C_6H_4CO_2H$. Schmelzpunkt 111°.
(Erhalten von Schultz.)

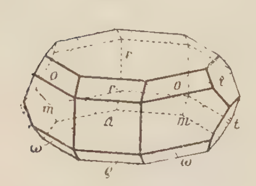
Monoklin prismatisch; $a:b:c = 1{,}0711 : 1 : 0{,}8744$; $\beta = 91° 47'$.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $x\{221\}$, $\xi\{\bar{2}21\}$, $t\{021\}$.

Aus Alkohol grünlichgelbe Krystalle mit vorherrschend c, das meist gestreift und durch Vicinalflächen gestört ist, ferner mit o, ω, x, ξ, r, ϱ und t. Von den Pyramiden ist meist nur eine o-Fläche groß entwickelt, die anderen untergeordnet; x und ξ selten und dann klein, ξ nur ganz vereinzelt; a ist meist schmal, m, r, ϱ und t sind ziemlich gleichheitlich mäßig groß ausgebildet. In der Zone [{110}—{221}] treten manchmal sehr

steile, nicht meßbare Pyramidenflächen auf. Ebenfalls aus Alkohol mit geringen Beimengungen von Äther eine Kombination mit r und ϱ stark vorherrschend, untergeordnet a, t, o, x und m; x nur einmal ganz schmal, c als Streifung auf r. Die Flächen sind im allgemeinen gut ausgebildet und stark glänzend, nur c infolge von Streifung weniger gut. Aus Aceton dünntaflige Krystalle nach c, das nur an der Spaltbarkeit und Streifung kenntlich ist; die Krystalle sind nicht meßbar. Aus Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äthyl- und Amylacetat konnten überhaupt keine Krystalle erhalten werden; einige Male kamen Aggregate von feinen Nadeln, die sich nicht näher bestimmen ließen (Fig. 11).

Fig. 11.



	Berechnet:	Beobachtet:
$c:q = (001):(011) =$	41° 09′	—
$c:t = (001):(021) =$	—	*60° 13½′
$a:r = (100):(101) =$	49 42½	49 43
$r:c = (101):(001) =$	—	*38 30½
$c:\varrho = (001):(\bar{1}01) =$	—	*39 56½
$a:m = (100):(110) =$	46 57	46 54
$a:x = (100):(221) =$	50 29	50 35
$a:\xi = (\bar{1}00):(\bar{2}21) =$	51 34	51 30 appr.
$x:x = (221):(2\bar{2}1) =$	84 08	84 08
$\xi:\xi = (\bar{2}21):(\bar{2}\bar{2}1) =$	85 44	—
$a:o = (100):(111) =$	57 27	57 31
$a:\omega = (\bar{1}00):(\bar{1}11) =$	59 24	59 18
$o:\omega = (111):(\bar{1}11) =$	67 24	67 27
$\omega:\omega = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) =$	69 02	68 57
$o:r = (111):(101) =$	33 53	34 00
$\omega:\varrho = (\bar{1}11):(\bar{1}01) =$	34 30½	34 41
$m:x = (110):(221) =$	22 30	22 30
$m:\xi = (\bar{1}10):(\bar{2}21) =$	22 52	23 00 appr.
$m:r = (110):(101) =$	63 48	63 51
$m:\varrho = (\bar{1}10):(\bar{1}01) =$	65 03	65 12
$m:t = (110):(021) =$	49 51	50 00
$m:t = (\bar{1}10):(021) =$	51 24½	51 30
$r:x = (101):(221) =$	45 19	45 23
$\varrho:\xi = (\bar{1}01):(\bar{2}21) =$	46 25	—
$r:t = (101):(021) =$	67 08	67 14
$\varrho:t = (\bar{1}01):(021) =$	67 37	67 38
$r:\omega = (101):(\bar{1}11) =$	80 34	80 40 appr.
$\varrho:o = (\bar{1}01):(111) =$	80 38	80 40 appr.

		Berechnet:	Beobachtet:
$x:o$	$= (221):(111) =$	16° 48′	16° 50′
$\xi:\omega$	$= (\bar{2}21)\cdot(\bar{1}11) =$	17 32	17 32
$x:t$	$= (221):(021) =$	38 38	38 38
$o:c$	$= (111):(001) =$	49 29	49 26

Spaltbarkeit: vollkommen nach c, nach anderen Flächen nicht wahrnehmbar.

Eine optische Untersuchung wird durch die Beschaffenheit der Fläche c sehr erschwert; es ist nur schiefe Auslöschung wahrnehmbar; optische Axe ist auf c keine sichtbar, doch konnte auch auf den übrigen Flächen keine wahrgenommen werden.

Spez. Gewicht: 1,458; Mol.-Gewicht = 198,10; Mol.-Vol. = 135,87.

$$\chi:\psi:\omega = 5,6289 : 5,2552 : 4,5952.$$

Die **o-o′-Biphenyldikarbonsäure** (Diphensäure), $CO_2H\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$, wurde von Bodewig[1]) ausführlich beschrieben. Sie krystallisiert nach dem Genannten monoklin, $a:b:c = 1,1389:1:1,2065$, $\beta = 91°\,48'$; Schmelzpunkt 226°. Spaltbarkeit: nach {001} und {100} deutlich; optische Axenebene {010}, Axenwinkel sehr groß.

Auch eine Anzahl von Derivaten dieser Säure ist bereits beschrieben; erwähnt soll davon werden der

Diphensäure-Methyläther, $CH_3O_2CC_6H_4\cdot C_6H_4CO_2CH_3$, der von Calderon[2]) untersucht wurde. Er krystallisiert monoklin, $a:b:c = 0,5514 : 1 : 1,2088$; $\beta = 91°\,54\frac{1}{2}'$; spaltbar nach $\{10\bar{1}\}$, optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene.

Para-Derivate.

Von den Monohalogeniden sind drei bekannt, die ich alle zur Verfügung hatte. Das **p-Fluorbiphenyl** stellte ich durch Umsetzen von p-Brombiphenyl mit Silberfluorid im Schießrohr dar; da es immer nur ein feines Pulver war und nicht krystallisierte, verfolgte ich den Körper nicht näher, er enthielt aber kein Brom; beigemengtes Oxybiphenyl kann man mit Natronlauge entfernen. Das **p-Chlorbiphenyl**, $C_6H_5\cdot C_6H_4Cl$, dargestellt nach Schultz[3]) als weiße, feinkrystallinische Masse vom Schmelzpunkt 75°, bildete keine meßbar großen Krystalle. Es bestand aus feinen prismatischen Nadeln mit schiefer Auslöschung und nicht näher bestimmbaren, aber wohlausgebildeten Endformen. Das Krystallsystem ist wohl monoklin.

---

1) Diese Zeitschr. **3**, 413.

2) Ebenda 1881, **5**, 301.

3) Liebigs Annalen 1874, **174**, 209.

Als **p-Brombiphenyl**, $C_6H_5 \cdot C_6H_4Br$, Schmelzpunkt 89°, erhielt ich von Schultz[1]) ein Präparat, das nur einmal aus Alkohol winzige Krystalle bildete, deren krystallographische Eigenschaften so sehr denen des *p-p'*-Dibrombiphenyls glichen, daß ich die beiden Körper auf Identität untersuchte. Dieselbe blieb denn auch nicht länger zweifelhaft; nicht nur die Winkel, auch das spez. Gewicht, die optischen Eigenschaften und das Ergebnis einer Brombestimmung zeigten deutlich, daß es Krystalle von *p-p'*-Dibrombiphenyl waren, mit dem das Schultzesche Präparat verunreinigt war[2]). Das *p*-Brombiphenyl ist auch bei Schuchardt käuflich, und der von dort bezogene Körper konnte nie in meßbaren Krystallen erhalten werden, ebensowenig wie die Hauptmasse des Schultzeschen Präparates, dem es vollständig glich. Unter dem Mikroskop sind prismatische Kryställchen erkennbar mit oft zahlreichen Endflächen und schiefer Auslöschung, vielleicht monoklin. Der Schmelzpunkt dieser Aggregate war 89°.

Das **p-Jodbiphenyl**, $C_6H_5 \cdot C_6H_4J$, dargestellt nach Schlenk[3]), ist eine gelbliche, pulverige Masse vom Schmelzpunkt 112°, die ich nicht zur Krystallisation bringen konnte.

Von den Dihalogeniden sind alle vier bekannt.

p-p'-Difluorbiphenyl, $FlC_6H_4 \cdot C_6H_4Fl$, Schmelzpunkt 89°. (Dargestellt von Schultz nach Wallach und Heusler[4])).

Fig. 12.

Monoklin prismatisch; $a:b:c = 1{,}1021 : 1 : 0{,}69540$; $\beta = 96^\circ\,08'$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $q\{011\}$, $l\{210\}$, $a\{100\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$.

Aus Alkohol Krystalle mit vorherrschend m, l und q, untergeordnet a, r, o, ϱ, ω; die Prismen sind meist schlecht entwickelt und kaum meßbar, die Endflächen aber vorzüglich. Aus Äther und Benzol langprismatische Krystalle mit m, l, q und a, selten und ganz klein r, ϱ, o und ω; alle Flächen, auch die der Prismen, gut entwickelt. Ebenso aus Schwefelkohlenstoff, aber die Krystalle meist kurzprismatisch. Aus Äthyl- und Amylacetat,

1) Liebigs Annalen 1874, **174**, 207.

2) Auch wuchsen die Kryställchen, in eine gesättigte Lösung des *p-p'*-Dibrombiphenyls gebracht, nach allen Seiten fort.

3) Liebigs Annalen 1909, **368**, 303.

4) Ebenda 1886, **235**, 271; der Körper läßt sich auch durch Umsetzung von *p-p'*-Dibrombiphenyl mit Silberfluorid im Schießrohr bei 150° in guter Ausbeute erhalten; der Schmelzpunkt ist 89°; alle Eigenschaften stimmten mit dem nach Wallach dargestellten Körper überein, nachdem beigemengtes Biphenol mit Natronlauge entfernt worden war.

Aceton, Chloroform und Xylol krystallinische Aggregate mit tafeliger Ausbildung, aber ohne bestimmbare Flächen; auch eine optische Untersuchung dieser Modifikation ist nicht möglich, doch ist es die nämliche wie die beschriebene, da sie das gleiche spez. Gewicht und denselben Schmelzpunkt hat (Fig. 12).

		Berechnet:	Beobachtet:
$q:q$	$= (011):(0\bar{1}1) =$	—	*69° 04′
$o:o$	$= (111):(1\bar{1}1) =$	—	*58 12
$\omega:\omega$	$= (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) =$	63° 14′	63 10
$r:q$	$= (101):(011) =$	—	*44 20
$a:r$	$= (100):(101) =$	53 32	53 36
$a:c$	$= (100):(001) =$	83 52	—
$o:c$	$= (111):(001) =$	41 03	—
$m:o$	$= (110):(111) =$	44 49	44 46
$m':\omega$	$= (\bar{1}10):(\bar{1}11) =$	49 05	49 14
$a:o$	$= (100):(111) =$	58 43	58 42
$o:q$	$= (111):(011) =$	26 14	26 14
$a:\omega$	$= (\bar{1}00):(\bar{1}11) =$	66 36	66 24
$l:l$	$= (210):(2\bar{1}0) =$	57 26	57 30
$m:m$	$= (110):(1\bar{1}0) =$	95 14	95 10
$l:r$	$= (210):(101) =$	58 35	58 41
$r:\omega$	$= (101):(\bar{1}11) =$	68 18	68 12
$h:o$	$= (210):(111) =$	46 24½	46 19
$o:\varrho$	$= (111):(\bar{1}01) =$	67 42	67 29
$l:q$	$= (210):(011) =$	69 31	69 42
$a:\varrho$	$= (\bar{1}00):(\bar{1}01) =$	62 12	62 12
$m:r$	$= (110):(101) =$	66 23	66 31
$l:\omega$	$= (210):(\bar{1}11) =$	53 12	53 10
$m:q$	$= (110):(011) =$	61 26	61 30
$q:\varrho$	$= (011):(\bar{1}01) =$	46 53	46 50
$o:q'$	$= (111):(0\bar{1}1) =$	70 56	70 52½

Spaltbarkeit: unvollkommen nach $\{001\}$, auf den übrigen Flächen muscheliger Bruch.

Zwillingsbildungen nach $r\{101\}$ sind bei den nach der c-Axe verlängerten Krystallen nicht selten.

Durch die Flächen von $m\{110\}$ ist je eine optische Axe sichtbar unter einem scheinbaren Winkel von etwa 35° für Na-Licht (in Luft); die Auslöschungsschiefe auf m gegen die c-Axe beträgt etwa 15°, Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene.

Spez. Gewicht: 1,361; Mol.-Gewicht = 190,01; Mol.-Vol. = 139,7.

$$\chi:\psi:\omega = 6,2606:5,6806:3,9501.$$

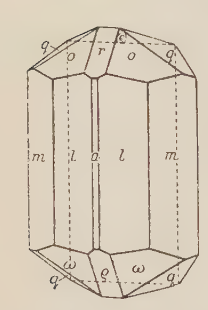
p-p'-Dichlorbiphenyl, $ClC_6H_4 \cdot C_6H_4Cl$. Schmelzpunkt 148°.
(Dargestellt nach Schultz[1].)

Monoklin prismatisch, $a:b:c = 1{,}1504:1:0{,}71594$; $\beta = 96° 53'$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $q\{011\}$, $l\{210\}$, $a\{100\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $c\{001\}$, $x\{\bar{2}11\}$, $y\{301\}$, $z\{501\}$.

Aus Alkohol, Äther und Aceton Krystalle, die denen der Fluorverbindung völlig gleichen, vorherrschend m, l und q, untergeordnet r, ϱ, o und ω, wozu noch ganz klein c treten kann (vgl. Fig. 12). Aus wässerigem Alkohol bisweilen in ziemlich großen Krystallen eine Form, die eine Polarität nach der a-Axe vortäuscht: m, l, a, o, r und q wie sonst auf der Vorderseite entwickelt, auf der Rückseite fehlt l gänzlich, m ist kleiner, $a'(\bar{1}00)$ dagegen außerordentlich groß; sonst findet sich nur noch ϱ. Die Flächen von o, ω, v und ϱ sind weit größer, q kleiner als gewöhnlich (Fig. 13). Die Krystalle liegen auf $(\bar{1}00)$ auf, und dadurch scheint diese Ausbildung bedingt zu sein; mittels Ätzfiguren und Elektrisierung läßt sich nachweisen, daß keine Polarität vorhanden ist, auch nahmen die nämlichen Krystalle bei weiteren Versuchen normalen Habitus an. Aus Aceton manchmal x neben o, die Krystalle meist kurzprismatisch, ebenso aus Schwefelkohlenstoff. Aus Kohlenwasserstoffen, Äthyl- und Amylacetat nach der c-Axe langprismatische Krystalle, oft nur m und q, dazu l, das mit q auch allein auftritt, oder m und l gleich groß; a fehlt meistens oder tritt stark zurück, ebenso fehlen andere Endflächen als q; nur r, ϱ oder eine o-Fläche treten untergeordnet dazu. Ebenso aus Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Die Krystalle haben lebhaften Diamantglanz, die Flächenbeschaffenheit ist durchweg gut, nur c ist stets etwas gerundet.

Fig. 13.



		Berechnet:	Beobachtet:
$q:q$	$= (011):(0\bar{1}1) =$	—	*69° 31′
$l:l$	$= (210):(2\bar{1}0) =$	—	*59 27
$m:m$	$= (110):(1\bar{1}0) =$	97° 35′	97 30
$a:r$	$= (100):(101) =$	—	*53 46
$a:c$	$= (100):(001) =$	83 07	83 10
$r:\varrho$	$= (101):(\bar{1}01) =$	62 34	62 39
$a:o$	$= (100):(111) =$	57 32½	57 40
$o:q$	$= (111):(011) =$	26 48½	26 42
$a:\omega$	$= (\bar{1}00):(\bar{1}11) =$	67 25	67 27
$l:r$	$= (210):(101) =$	59 07	59 18

[1] Liebigs Annalen 1881, **207**, 339.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:\omega = (101):(\bar{1}01)$	$= 67^\circ 04'$	$67^\circ 12'$
$l:o = (210):(111)$	$= 44\ 48$	44 37
$o:c = (111):(001)$	$= 40\ 36$	40 24
$l:c = (210):(001)$	$= 84\ 01\frac{1}{2}$	84 00 appr.
$o:\varrho = (111):(\bar{1}01)$	$= 66\ 20$	66 30′
$l:q = (210):(011)$	$= 68\ 24$	68 23
$m:r = (110):(101)$	$= 67\ 05$	67 17
$r:q = (101):(011)$	$= 45\ 03$	45 00
$m:o = (110):(111)$	$= 44\ 52$	44 39
$\overline{m}:\omega = (\bar{1}10):(\bar{1}11)$	$= 49\ 35$	49 40
$m:q = (110):(011)$	$= 60\ 20$	60 20
$q:\varrho = (011):(\bar{1}01)$	$= 45\ 58$	46 02
$r:o = (101):(111)$	$= 29\ 25$	29 24
$\varrho:\omega = (\bar{1}01):(\bar{1}11)$	$= 32\ 14$	32 14
$\bar{l}:\omega = (\bar{2}10):(\bar{1}11)$	$= 45\ 20$	45 28
$x:\bar{a} = (\bar{2}11):(\bar{1}00)$	$= 47\ 20$	47 21
$x:x = (\bar{2}11):(\bar{2}\bar{1}1)$	$= 50\ 40$	50 44
$y:a = (301):(100)$	$= 26\ 33$	26 $31\frac{1}{2}$
$y:l = (301):(210)$	$= 39\ 02$	39 00
$y:m = (301):(110)$	$= 53\ 53\frac{1}{2}$	54 00
$z:a = (501):(100)$	$= 17\ 04\frac{1}{2}$	17 01
$z:l = (501):(210)$	$= 33\ 53$	33 54
$z:m = (501):(110)$	$= 50\ 58$	51 02

Spaltbarkeit: unvollkommen nach c, auf den übrigen Flächen muscheliger Bruch.

Zwillingsbildungen nach $r\{101\}$ sind besonders an den nach der c-Axe langprismatischen Krystallen nicht selten.

Auf $m\{110\}$ ist je eine optische Axe sichtbar unter einem Winkel von etwa 25—30° für *Na*-Licht (in Luft); Auslöschungsschiefe auf m gegen die x-Axe etwa 12°, Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Auf einer Platte senkrecht zu c geschliffen ist nichts zu sehen.

Spez. Gewicht: 1,439; Mol.-Gewicht = 222,98; Mol.-Vol. = 154,95.

$$\chi:\psi:\omega = 6{,}6080 : 5{,}7440 : 4{,}1123.$$

p-p′-Dibrombiphenyl, $BrC_6H_4 . C_6H_4Br$. Schmelzpunkt 164°.
(Erhalten von Schultz.)

Monoklin prismatisch; $a:b:c = 1{,}1152 : 1 : 0{,}6942$; $\beta = 96^\circ 38'$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $q\{011\}$, $l\{210\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$; $n\{120\}$, $v\{310\}$, $x\{\bar{4}11\}$, $u\{301\}$, $y\{121\}$, $\xi\{\bar{1}21\}$.

Der Körper wurde schon von Shadwell[1]) untersucht; dieser beobachtete $m\{110\}$ und $q\{011\}$, untergeordnet noch $r\{101\}$ und $\varrho\{\bar{1}01\}$. Angaben über Lösungsmittel fehlen, doch entspricht die Kombination der aus Benzol und Ligroïn erhaltenen, worauf auch die von Shadwell angegebene Streifung der Prismenflächen parallel der Kante $m:q$ hindeutet, die ich sonst nirgends beobachten konnte. Carnelley und Thomson[2]) geben an, daß sie an diesem Körper eine Dimorphie beobachteten: aus Schwefelkohlenstoff erhielten sie zwei Modifikationen, eine in Prismen und eine in Oktaëdern, letztere oft sehr vollkommen. Durch mechanische Auslese getrennt, krystallisierten die Prismen und Oktaëder nur wieder in der gleichen Form. Beide schmolzen bei 162° und unterschieden sich nur dadurch, daß die Oktaëder in Alkohol-Äther weniger löslich waren als die Prismen. Um eine Dimorphie handelt es sich hier nicht, nur um eine etwas verschiedene äußere Ausbildung; bei zahlreichen Krystallisationen aus Schwefelkohlenstoff erhielt ich zwar nie so sehr verschiedene Formen, wohl aber neben langprismatischen Krystallen solche, die durch etwa gleich große Entwicklung vom m und q einem Oktaëder glichen, wenn sie auch nie so vollkommen wie Fig. 14 waren. Zweifellos sind dies die Oktaëder der genannten Forscher; beim Umkrystallisieren behielten sie übrigens ihren Habitus nicht bei. Gewöhnlich kommt aus Schwefelkohlenstoff eine kurzprismatische Kombination von m, l, klein a, als Endflächen gleich groß q, o, ω, r und ϱ, selten und ganz untergeordnet c; die Krystalle sind oft modellartig ausgebildet. Aus Alkohol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthyl- und Amylacetat sowie Mischungen davon ebenfalls kurzprismatische Krystalle mit vorherrschend m, l und q; a, r, ϱ, o und ω treten mehr zurück, der Habitus gleicht Fig. 12. Aus allen diesen Lösungsmitteln nur selten nach der c-Axe langprismatische Krystalle, immer dagegen aus Kohlenwasserstoffen, besonders aus Benzol. Als Prisma tritt meist nur m auf, als Endform q, daneben untergeordnet r und ϱ, sehr selten o und ω. Bei langprismatischer Entwickelung aus Aceton überwiegt l und tritt neben a auch allein auf. $\bar{a}(\bar{1}00)$ fehlt meistens. In der Zone $[\{110\}-\{001\}]$ finden sich noch andere, nie meßbare Pyramiden angedeutet. Die Krystalle sind meist an beiden Enden ausgebildet und haben lebhaften Diamantglanz, die Flächenbeschaffenheit ist gut; nur die Prismen sind oft gestreift, aus Kohlenwasserstoffen parallel $m:q$, aus den anderen Lösungsmitteln parallel $l:x$.

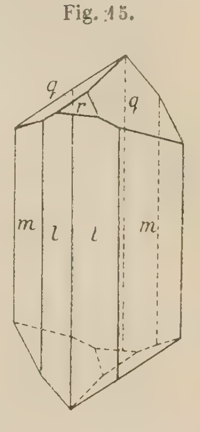
Fig. 14.

1) Diese Zeitschr. 5, 300.

2) Journal of chemical Society 1885, 47, 588.

Wie schon erwähnt, fanden sich einmal in einer Krystallisation von angeblich (und auch vorherrschend) *p*-Brombiphenyl aus Alkohol winzige Kryställchen von *p*-*p'*-Dibrombiphenyl; diese zeigten zweierlei Ausbildungsformen: entweder langprismatisch nach der *c*-Axe mit *m*, *l* und *q*, dazu untergeordnet *r* (Fig. 15), selten daneben ganz klein *y*, *ξ*, ein einziges Mal *n*, *x*, *v* und *u*. Dann eine Kombination von *l*, *o*, *w* und *q*, gleich groß, dazu viel kleiner *r*. Einige Male infolge wechselnder Größe der Flächen ganz unregelmäßige Krystalle. Die Formen *a*, *c* und *ϱ* fehlten, *n*, *v*, *x*, *u*, *y* und *ξ* fanden sich nur bei dieser Krystallisation, deren Habitus von dem oben beschriebenen gänzlich verschieden ist; gleichwohl ist es derselbe Körper, wenn auch die physikalischen Konstanten etwas abweichen und daher hier wiedergegeben werden. Der Schmelzpunkt ist 162°.

Fig. 15.



	Mieleitner		Shadwell
	Berechnet:	Beobachtet:	Beobachtet:
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	—	*69° 32′	69° 14′
$l:l = (210):(2\bar{1}0) =$	—	*58 16	—
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	96° 12′	95 56	96 14
$a:r = (100):(101) =$	53 26	53 31	—
$a:c = (100):(001) =$	83 22	83 20	82 26
$r:\varrho = (101):(\bar{1}01) =$	63 12½	63 28	—
$a:o = (100):(111) =$	58 40	58 34	—
$\bar{a}:\omega = (\bar{1}00):(\bar{1}11) =$	67 36	67 34	—
$o:q = (111):(011) =$	25 50	25 40	—
$l:r = (210):(101) =$	58 49	58 40	—
$r:\omega = (101):(\bar{1}11) =$	67 29	67 35	—
$l:o = (210):(111) =$	46 16	46 16	—
$l:c = (210):(001) =$	84 12½	84 06	—
$o:\varrho = (111):(\bar{1}01) =$	66 50	66 52	—
$l:q = (210):(011) =$	68 32	68 40	—
$m:r = (110):(101) =$	66 20	66 20	66 01
$r:q = (101):(011) =$	44 26	44 25	44 26½
$m:o = (110):(111) =$	44 50	44 48	—
$\bar{m}:\omega = (\bar{1}10):(\bar{1}11) =$	49 09	49 07	—
$o:c = (111):(001) =$	40 44½	40 40	—
$m:q = (110):(011) =$	60 54½	61 02	60 29
$q:\varrho = (011):(\bar{1}01) =$	—	*46 32	47 01½
$r:o = (101):(111) =$	29 13	29 14½	—
$\varrho:\omega = (\bar{1}01):(\bar{1}11) =$	31 48	31 43	—

	Mieleitner		Shadwell
	Berechnet:	Beobachtet:	Beobachtet:
$\bar{l}:\omega = (\bar{2}10):(\bar{1}11) =$	53° 52′	53° 57′	—
$\bar{m}:o = (\bar{1}10):(111) =$	66 50	66 41	—
$\bar{l}:q = (\bar{2}10):(011) =$	78 21	78 37½	—

Für die zweite Gruppe von Krystallen ergibt sich folgendes Axenverhältnis:

$$a:b:c = 1{,}1343 : 1 : 0{,}70237;\ \beta = 97° 23'$$

auf Grund der folgenden Winkeltabelle:

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	96° 43′	96° 30′
$l:l = (210):(2\bar{1}0) =$	58 42	58 42
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	—	*69 43
$q:r = (011):(101) =$	—	*44 30
$l:q = (210):(011) =$	68 09½	68 18
$m:q = (110):(011) =$	60 03	60 19
$\bar{m}:q = (\bar{1}10):(011) =$	—	*69 05
$\bar{l}:q = (\bar{2}10):(011) =$	79 09	78 58
$a:r = (100):(101) =$	52 59	—
$a:c = (100):(001) =$	82 37	—
$v:v = (310):(3\bar{1}0) =$	41 06	41 12
$a:q = (100):(011) =$	83 57	—
$\bar{l}:x = (\bar{2}10):(\bar{4}11) =$	24 30	24 33
$q:x = (011):(\bar{4}11) =$	71 29	71 17
$n:n = (120):(\bar{1}20) =$	27 58	28 07
$u:l = (301):(210) =$	38 44	38 50
$u:r = (301):(101) =$	26 28	26 31
$u:q = (301):(011) =$	62 47	62 42
$u:m = (301):(110) =$	53 30	53 22
$\bar{a}:\varrho = (\bar{1}00):(\bar{1}01) =$	63 40½	—
$q:\xi = (011):(\bar{1}21) =$	29 31	29 33
$a:o = (100):(111) =$	58 19½	—
$o:\omega = (111):(\bar{1}11) =$	53 43½	53 40
$y:\xi = (121):(\bar{1}21) =$	39 23½	39 30 appr.
$r:y = (101):(121) =$	48 45½	48 42
$\varrho:\xi = (\bar{1}01):(\bar{1}21) =$	51 56	52 0 appr.
$m:y = (110):(121) =$	34 21	34 30
$l:y = (210):(121) =$	44 21½	44 29
$y:q = (121):(011) =$	25 51	25 54
$\bar{m}:\xi = (\bar{1}10):(\bar{1}21) =$	39 32½	39 30
$m:\xi = (110):(\bar{1}21) =$	66 01	66 00 appr.
$r:\xi = (101):(\bar{1}21) =$	73 56	73 58
$m:c = (110):(001) =$	85 06	—

Spaltbarkeit: Die von Shadwell wahrgenommene unvollkommene Spaltbarkeit nach {010} konnte ich nicht beobachten; auf allen Flächen muscheliger Bruch.

Zwillingsbildungen nach $r\{101\}$ sind an den langprismatischen Krystallen der ersten Gruppe häufig; aus Benzol auch Durchkreuzungszwillinge nach $q\{011\}$. Bei den Krystallen der zweiten Gruppe finden sich Zwillinge nach r, aber nie an den prismatischen Krystallen.

Durch jede Prismenfläche erblickt man eine optische Axe unter einem scheinbaren Winkel von etwa 30—35° für *Na*-Licht (in Luft); Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene, Auslöschnngsschiefe auf m etwa 45° gegen die c-Axe. Auf einer Platte parallel zur Basis geschliffen ist nichts zu sehen.

Spez. Gewicht: 1,897 (2. Gruppe: 1,894); Mol.-Gewicht: 311,90; Mol.-Vol.: 164,42.

$$\chi : \psi : \omega = 6,6683 : 5,9797 : 4,1511.$$

Das **p-p'-Dijodbiphenyl**, $JC_6H_4 . C_6H_4J$, dargestellt von Schultz und Schmidt[1]), ist eine gelbe, pulverförmige Masse vom Schmelzpunkt 202°. Es war nicht zur Krystallisation zu bringen; auf in gesättigte Lösungen eingehängte Krystalle der Bromverbindung schlug es sich amorph nieder; isomorphe Mischungen mit dem Bromkörper krystallisierten nicht.

Im Anschluß an die Dihalogenide stellte Schultz[2]) das **p-p'-Dicyanbiphenyl**, $CNC_6H_4 . C_6H_4CN$, dar. Es ist ein braungelbes Pulver vom Schmelzpunkt 232°, das sehr schwer zur Krystallisation zu bringen ist. Ich erhielt lediglich aus Eisessig feine Nadeln von gerader Auslöschung, allem Anschein nach rhombische Prismen, als deren Endform die Basis und winzige Pyramiden auftraten; meßbare Krystalle waren nie zu erhalten; bei den wenigen genügend großen Nadeln gestattete die Flächenbeschaffenheit keine Messung. Auch hier versuchte ich durch Mischung mit dem Difluorid und Dichlorid, sowie durch Impfen mit diesen Körpern Krystalle zu erhalten, was aber nicht gelang.

p-p'-Bitolyl (Dimethyl-Biphenyl), $CH_3 . C_6H_4 . C_6H_4 . CH_3$, Schmelzpunkt 125°. (Erhalten von R. Reverdy[3]).)

Der Körper wurde von Zincke[4]) dargestellt und von G. Rath[5]) krystallographisch beschrieben. Die folgenden Angaben beruhen auf eigenen Beobachtungen.

---

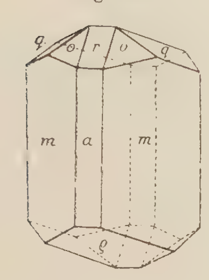
1) Liebigs Annalen 1881, **207**, 333.
2) Aus diazotiertem Benzidin mit Cyankalium und Kupfercyanür.
3) Noch unveröffentlicht.
4) Th. Zincke, Zur Kenntnis der Ditolyle. Ber. d. d. chem. Ges. 1871, **4**, 396.
5) Ebenda, 397.

Monoklin prismatisch; $a:b:c = 1{,}1722:1:0{,}71373$; $\beta = 94° 20'$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $q\{011\}$, $a\{100\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $o\{111\}$, $l\{210\}$, $n\{120\}$.

Aus Äther Krystalle langprismatisch nach der c-Axe, bestehend aus m und q; untergeordnet treten a, r und ϱ auf, selten und ganz klein o, aber stets alle vier Flächen gleichmäßig entwickelt; l und n vereinzelt und ganz klein. Ebenso aus Gasolin, Ligroïn, Benzol und Xylol; aus den Kohlenwasserstoffen meist drusenartig erwachsene Aggregate mit großen, nur an einem Ende ausgebildeten Krystallen. Ähnlich aus Chloroform, Aceton und Amylacetat, nur daß die Formen a, r, ϱ und o meist noch mehr zurücktreten oder ganz fehlen. Aus Álkohol stark verwachsene, nach m tafelig ausgebildete Aggregate. Fig. 16.

Fig. 16.



	Mieleitner		Rath
	Berechnet:	Beobachtet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*98° 55′	98° 42′
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	—	*70 38	69 42
$\bar{m}:q = (\bar{1}10):(011) =$	—	*66 25	66 00
$r:c = (101):(001) =$	30° 06′	—	—
$r:q = (101):(011) =$	45 09	45 12	—
$a:r = (100):(101) =$	55 34	55 31	—
$r:o = (101):(111) =$	30 29	30 30	—
$a:o = (100):(111) =$	60 50	60 52	—
$o:q = (111):(011) =$	25 38	25 38	—
$m:o = (110):(111) =$	45 18½	45 19	45 29
$m:q = (110):(011) =$	61 18	61 20	—
$o:c = (111):(001) =$	41 52½	—	—
$l:l = (210):(2\bar{1}0) =$	60 37	60 41	—
$n:n = (120):(1\bar{2}0) =$	133 42	133 47	—
$r:\varrho = (101):(\bar{1}01) =$	62 34	62 41	—
$q:\varrho = (011):(\bar{1}01) =$	46 33	46 37	—
$\varrho:o = (\bar{1}01):(111) =$	66 36	66 40 appr.	—

Spaltbarkeit unvollkommen nach $b\{010\}$ und $c\{001\}$.

Die Auslöschungsschiefe auf m beträgt etwa 15°; auf m erblickt man je eine optische Axe unter einem Winkel von ungefähr 50°; die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zu $\{010\}$.

Die von Rath[1]) beobachteten Durchkreuzungszwillinge nach ϱ konnte ich ebenfalls finden, dazu noch solche nach $r\{101\}$.

1) a. a. O., daselbst auch Figuren dieser Zwillinge.

Spez. Gewicht: 1,102; Mol.-Gewicht: 182,11; Mol.-Vol.: 165,25.

$$\chi : \psi : \omega = 6{,}8344 : 5{,}8304 : 4{,}1614.$$

Beide Nitroverbindungen sind bekannt und wurden von mir untersucht.

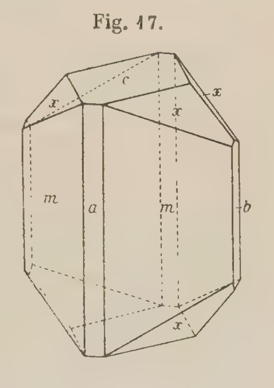
p-Nitrobiphenyl, $C_6H_5 . C_6H_4NO_2$. Schmelzpunkt 113°.
(Erhalten von Schultz.)

Rhombisch bipyramidal; $a : b : c = 1{,}0218 : 1 : 0{,}6629$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $c\{001\}$, $x\{121\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$, $y\{189\}$.

Aus Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthyl- und Amylacetat, Methylalkohol, Xylol und Benzol nadelige, nach der c-Axe langprismatische Krystalle mit m und c. Selten daneben noch a und b, meist nur (100) und (010) ohne Gegenflächen. Auch fehlt c oft und statt dessen begrenzen steile, nie meßbare Pyramiden und Domen die Krystalle. Sehr selten eine Fläche von x, nie mehr und stets untergeordnet neben c. Aus Aceton mehr oder weniger kurzprismatische, durch vorherrschende Entwickelung zweier Prismenflächen oft dicktafelige Krystalle, meist mit sanduhrförmig angeordneten Flüssigkeitseinschlüssen. Selten fehlen a und b, m herrscht stets vor und ist oft durch Streifung gestört, neben dem vorherrschenden c finden sich alle acht Flächen von x; aus Eisessig sowie aus Mischungen von Aceton und Eisessig sehr klare, langprismatische Krystalle mit m, b, a, c und x; modellartige Ausbildung wie Fig. 17 ist nicht selten. Besonders große Krystalle aus Mischungen von Aceton und Amylacetat; an einem derselben ganz klein o, aber alle acht Flächen. Nicht selten ist neben der Basis ein sehr steiles Brachydoma vorhanden, das aber nicht meßbar ist und aus zahlreichen Vicinalflächen besteht; manchmal an Stelle von x steile Pyramiden, ebenfalls nicht meßbar; ein einziges Mal konnte eine als y bestimmt werden (aus Eisessig). Die steilen Brachydomen und Pyramiden schließen einander aus. Die Ätzfiguren sind auf allen Flächen normal, eine Polarität ist nicht vorhanden.

Fig. 17.



	Berechnet:	Beobachtet:
$a : m = (100) : (110) =$	—	*45° 37′
$x : c = (121) : (001) =$	—	*36 25
$c : q = (001) : (011) =$	33° 32½′	—
$a : r = (100) : (101) =$	57 02	—
$a : n = (100) : (120) =$	63 55	—
$x : x = (121) : (1\bar{2}1) =$	64 26	64 30

	Berechnet:	Beobachtet:
$x:x = (121):(\bar{1}21)$	$= 30°16'$	$30°16'$
$m:x = (110):(121)$	$= 55\ 41$	$55\ 54$
$m:o = (110):(111)$	$= 48\ 14\frac{1}{2}$	$48\ 08$
$o:o = (111):(\bar{1}11)$	$= 55\ 24$	$55\ 40$ appr.
$o:o = (111):(1\bar{1}1)$	$= 53\ 00$	$53\ 07$
$y:b = (189):(010)$	$= 30\ 32$	$30\ 34$

Spaltbarkeit: nach a und b wird durch Flüssigkeitseinschlüsse eine Spaltbarkeit vorgetäuscht. An ganz reinen Krystallen ist sie nach diesen Richtungen nicht wahrnehmbar, aber deutlich nach m und c.

Zwillingsbildungen nach q nicht selten.

Auf einer Platte parallel c geschliffen erblickt man beide optische Axen unter sehr großem Winkel; die zweite Mittellinie steht senkrecht auf c; Ebene der optischen Axen ist b.

Spez. Gewicht = 1,328; Mol.-Gewicht = 199,08; Mol.-Volumen = 149,1.

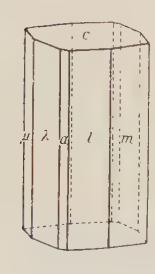
$$\chi : \psi : \omega = 6,1696 : 6,0380 : 4,0025.$$

p-p′-Dinitrobiphenyl, $NO_2C_6H_4 . C_6H_4NO_2$. Schmelzpunkt 233°.

(Erhalten von Schultz.)

Triklin pinakoidal; $a:b:c = 1,1878:1:?$; $\alpha = 57°52'$; $\beta = 92°15'$; $\gamma = ?$

Fig. 18.



Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $\mu\{\bar{1}10\}$, $c\{001\}$, $a\{100\}$, $l\{210\}$, $\lambda\{\bar{2}10\}$.

Aus allen organischen Lösungsmitteln lange Nadeln, oft zu büschelförmigen Aggregaten vereinigt und so fein, daß sie nicht meßbar sind. Sie bestehen zumeist nur aus m, μ und c; aus Amylacetat meßbare Krystalle mit m, μ, n, ν, a und c; a stets schmal. Pyramiden oder Domen nie auch nur angedeutet, höchstens als Vicinalflächen. Die Prismenflächen sind meist gestreift, am besten entwickelt ist c. Fig. 18.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:n = (100):(210)$	= —	*39°09′
$n:m = (210):(110)$	= —	*18 39
$a:b = (100):(010)$	$= 88°13'$	—
$\mu:m = (\bar{1}10):(110)$	$= 64\ 51$	$64\ 57$
$\mu:\nu = (\bar{1}10):(\bar{2}10)$	$= 21\ 49$	$21\ 50$
$a:c = (100):(001)$	= —	*87 41½
$n:c = (210):(001)$	= —	*89 30½
$b:c = (010):(001)$	$= 87\ 52$	—

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:c = (110):(001) =$	$86°51'$	$86°54'$
$\mu:c = (\bar{1}10):(001) =$	$89\ 42$	$89\ 38$
$\nu:c = (\bar{2}10):(001) =$	$89\ 02$	$89\ 00$

Spaltbarkeit: deutlich nach c, gut nach m; die Nadeln zeigen Spaltrisse nach dieser Richtung.

Die optischen Eigenschaften konnten nicht näher untersucht werden; in Kanadabalsam zeigen die Nadeln deutlichen Pleochroismus von hellgelb nach farblos, die Auslöschungsschiefe auf m beträgt 14°.

Spez. Gewicht = 1,445; Mol.-Gewicht = 244,08; Mol.-Volumen = 168,91.

$$\chi:\psi:\omega = ?$$

Auch die beiden Amidoverbindungen sind bekannt. Das **p-Amidobiphenyl**, $C_6H_5 . C_6H_4NH_2$, hergestellt durch Reduktion aus der Nitroverbindung nach Schlenk und Weickel[1], ist ein braungelbes, bei 49° schmelzendes Pulver, das nicht krystallisierte.

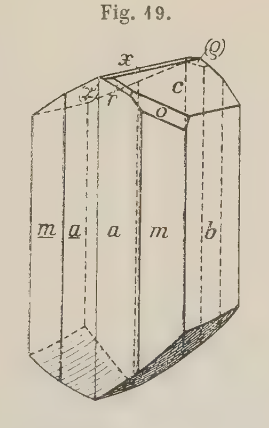
p-p'-Diamidobiphenyl, $NH_2C_6H_4 . C_6H_4NH_2$, Schmelzpunkt 122°.
(Kauflich von Kahlbaum.)

Triklin asymmetrisch; $a:b:c = 1,3276:1:0,74705$.

$$\alpha = 119°57'; \beta = 93°14'; \gamma = 99°34'.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$, $n\{\bar{1}20\}$, $d\{\bar{2}10\}$, $\mu\{\bar{1}10\}$, $o\{111\}$, $\omega\{1\bar{1}1\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $x\{0\bar{2}3\}$, $c\{001\}$, $\gamma\{00\bar{1}\}$, $\alpha\{\bar{1}00\}$.

Fig. 19.



Der Körper ist nur schwer zur Krystallisation zu bringen. Aus den meisten organischen Lösungsmitteln und aus heißem Wasser bei langsamem Abkühlen kommen feine Blättchen, nicht meßbar und auch optisch nicht untersuchbar. Aus Chloroform kommt ein triklines Additionsprodukt, ebenso aus Aceton. Das Diamidobiphenyl krystallisiert aus Amylacetat, und zwar stets in Zwillingen; die b-Axe ist Zwillingsaxe, die beiden Individuen sind um 180° gegeneinander gedreht, wodurch die Prismenzone pseudomonoklin wird; doch fehlt jede Spur von Pyroelektrizität nach der a-Axe. Die Krystalle sind stets nur an einem Ende ausgebildet, und hier treten auf: vorherrschend c, daneben immer untergeordnet x; seltener und klein o, r und ϱ; ω nur einmal an einem Krystall, bei dem auch ein größerer Teil der linken Hälfte entwickelt war. Sonst wird diese gebildet von γ des Zwillings-

[1]) Liebigs Annalen 1909, **368**, 303.

krystalls; andere Endflächen als γ nie auch nur angedeutet. Die Ätzfiguren auf c und γ liegen nicht symmetrisch zu ihrer Kante, ein Beweis, daß der Körper der triklin-asymmetrischen Klasse angehört. Die untere Hälfte ist stets gerundet und keine Fläche bestimmbar. Die Prismenzone wird gebildet von a, m, b, μ und n, wozu noch d und selten bei genügend großer Ausbildung des Krystalls α treten können. Die Beschaffenheit der Flächen ist gut (Fig. 19)[1].

		Berechnet:	Beobachtet:
$a:m$	$= (100):(110)$	$= 32^\circ 29'$	$32^\circ 26'$
$m:b$	$= (110):(010)$	$= 49\ 00$	$48\ 46$
$b:n$	$= (010):(\bar{1}20)$	$=$ —	$*37\ 45$
$n:\mu$	$= (\bar{1}20):(\bar{1}10)$	$=$ —	$*22\ 31$
$\mu:d$	$= (\bar{1}10):(\bar{2}10)$	$= 17\ 49$	$17\ 48$
$a:c$	$= (100):(001)$	$=$ —	$*89\ 34$
$a:r$	$= (100):(101)$	$=$ —	$*43\ 49$
$a:o$	$= (100):(111)$	$= 51\ 15$	$51\ 22$
$a:\omega$	$= (100):(1\bar{1}1)$	$= 43\ 37$	$43\ 41$
$a:x$	$= (100):(0\bar{2}3)$	$= 94\ 13$	$94\ 24$
$m:o$	$= (110):(111)$	$= 29\ 09$	$29\ 16$
$m:x$	$= (110):(0\bar{2}3)$	$= 96\ 52$	$96\ 56$
$b:o$	$= (010):(111)$	$= 43\ 27$	$43\ 21$
$b:c$	$= (010):(111)$	$=$ —	$*60\ 20$
$m:c$	$= (110):(001)$	$= 73\ 16$	$73\ 25$
$b:r$	$= (010):(101)$	$= 63\ 20$	$63\ 28$
$c:\varrho$	$= (001):(\bar{1}01)$	$= 43\ 34$	$43\ 39$
$c:\omega$	$= (001):(1\bar{1}1)$	$= 59\ 18$	$59\ 42$
$c:x$	$= (001):(0\bar{2}3)$	$= 36\ 41$	$36\ 40$
$c:n$	$= (001):(\bar{1}20)$	$= 65\ 05$	$64\ 57$
$c:\mu$	$= (001):(\bar{1}10)$	$= 73\ 15$	$73\ 30$
$x:n$	$= (0\bar{2}3):(\bar{1}20)$	$= 93\ 26$	$93\ 40$
$x:\mu$	$= (0\bar{2}3):(\bar{1}10)$	$= 90\ 41$	$90\ 48$
$o:\omega$	$= (111):(1\bar{1}1)$	$= 49\ 29$	$49\ 40$
$r:o$	$= (101):(111)$	$= 19\ 53$	$19\ 39$

Spaltbarkeit: deutlich nach a und b; nach den anderen Flächen nicht wahrnehmbar.

Zwillingsbildungen: einfache Krystalle nicht vorhanden, nur Zwillinge mit der b-Axe als Zwillingsaxe; daneben noch eine andere Bildung: ein Zwilling der erwähnten Art tritt zu einem dritten Krystall in Zwillings-

[1] Da der Körper äußerlich von dem Benzidin in seiner sonstigen Gestalt stark abweicht, dachte ich an ein Additionsprodukt mit Amylacetat; genauere Prüfung zeigte jedoch, daß tatsächlich Benzidin vorlag.

bildung, wobei nur einer der beiden Zwillingskrystalle mit diesem dritten Krystall zusammenwächst, und zwar mit der a-Axe als Zwillingsaxe.

Es gelang mir nicht, Platten parallel zu c oder a ohne gänzliche Zermalmung so dünn zu schleifen, daß sie optisch untersuchbar waren; auf Platten parallel m bemerkt man kräftigen Pleochroismus.

Spez. Gewicht = 1,251; Mol.-Gewicht = 184,12; Mol.-Volumen = 147,17.

$$\chi : \psi : \omega = 7,4040 : 5,5808 : 4,1663.$$

Beide Oxyverbindungen sind bekannt. Das **p-Oxybiphenyl**, $C_6H_5 . C_6H_4OH$, stellte sich dar nach Keller[1]). Es ist ein weißes Pulver vom Schmelzpunkt 154° und erwies sich zwar unter dem Mikroskop als krystallinisch, doch konnte ich keine meßbaren Krystalle erhalten; einige prismatische Nadeln hatten schiefe Auslöschung.

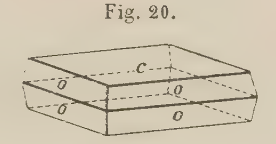
p-p′-Dioxybiphenyl, $HOC_6H_4 . C_6H_4OH$. Schmelzpunkt 273°.
(Käuflich von Schuchardt).

Rhombisch bipyramidal; $a : b : c = 0,85556 : 1 : 4,0194$.

Beobachtete Formen: $o\{111\}$, $c\{001\}$.

Aus fast allen organischen Lösungsmitteln scheidet sich der Körper als scheinbar amorphes Pulver aus[2]), nur einmal aus Äther-Alkohol Krystalle, bestehend aus vorherrschend c mit o, dazwischen manchmal nicht bestimmbare Pyramiden angedeutet. Die Entwickelung ganz wie Fig. 20. Aus Schwefelkohlenstoff und Amylacetat auch feine Blättchen nach c, optisch bestimmbar; die (nicht meßbare) Begrenzung bildet o. Die bräunlichen Krystalle haben glänzende Flächen, die aber nicht sehr gut sind, so daß die Winkel um 1½ bis 2° schwankten.

Fig. 20.



	Berechnet:	Beobachtet:
$o : c = (111) : (001) =$	—	*80° 48′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*80 22
$o : \bar{o} = (111) : (\bar{1}11) =$	97° 02′	97 10
$a : m = (100) : (110) =$	40 37	—
$a : r = (100) : (101) =$	12 05	—
$c : q = (001) : (011) =$	76 02	—

Spaltbarkeit: vollkommen nach c, nach anderen Flächen nicht wahrnehmbar.

1) Diss., S. 31.

2) Durch Umsetzung von p-p'-Dibrombiphenyl mit feuchtem Silberoxyd erhielt ich ebenfalls diesen Körper, aber auch in Pulverform; die Erwartung, daß er bei dieser Darstellung besser krystallisieren würde, erfüllte sich nicht.

Zwillingsbildungen: einmal wurde ein Durchkreuzungszwilling nach {110} beobachtet und gemessen.

Ebene der optischen Axen ist {010}, die zweite Mittellinie steht senkrecht auf c; die optischen Axen sind bei dem großen Axenwinkel auch in Zedernöl nicht sichtbar.

Spez. Gewicht = 1,250; Mol.-Gewicht = 186,08; Mol.-Volumen = 159,51.

$$\chi : \psi : \omega = 3,0741 : 3,5930 : 14,442.$$

Die den Orthoverbindungen entsprechenden Karbonsäuren sind bei den Paraderivaten nicht bekannt.

Ein **p-p′-Nitroamidobiphenyl**, $NO_2C_6H_4 . C_6H_4NH_2$, erhielt ich von Schultz, konnte es aber nicht zur Krystallisation bringen.

Ortho-Para-Derivate.

Von diesen sind nur wenige bekannt: die untersuchten seien hier angeführt.

o-p′-Dinitrobiphenyl, $NO_2C_6H_4 . C_6H_4NO_2$, Schmelzpunkt 94°.
(Erhalten von Schultz).

Monoklin prismatisch; $a : b : c = 1,0888 : 1 : 0,89461$; $\beta = 91° 57'$.

Beobachtete Formen: a{100}, c{001}, r{101}, ϱ{$\bar{1}$01}, m{110}, s{021}, g{104}, d{201}, o{111}, q{011}, x{221}.

Der Körper wurde schon von Fock[1]) und von Rinne[2]) beschrieben. Ersterer beschreibt nach der b-Axe verlängerte Krystalle mit a, c, r, {$\bar{1}$02}, {301}, m und o, eine Ausbildung, wie ich sie aus Alkohol, Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff beobachtete, nur daß q bisweilen klein dazutrat[3]). Rinne beobachtete an Krystallen aus Eisessig c, a, m, r, d, o, x, {021}, ϱ, {1.0.11}, {301} und {$\bar{1}$02}; diese Krystalle sind tafelig nach c, von den anderen Flächen sind s, o, m, r und ϱ stets vorhanden, die übrigen treten untergeordnet dazu. Bei meinen Krystallisationen aus Eisessig treten noch einigemal q, g und d auf[4]). Dieselbe Kombination mit gleicher Ausbildung aus Aceton, bisweilen modellartige, völlig reine Krystalle. Aus Amylacetat langprismatische Kystalle nach der b-Axe mit c, r und q, r gestreift, andere Flächen nur angedeutet. Ebenso aus Äthylacetat, Benzol, Xylol und Ligroïn.

1) Diese Zeitschr. **7**, 36.
2) Ebenda **9**, 615 (Referat).
3) Figur siehe bei Fock a. a. O.
4) Figur siehe bei Rinne a. a. O.

	Mieleitner		Fock	Rinne
	Berechnet:	Beobachtet:	Beobachtet:	Beobachtet:
$a:c = (100):(001) =$	88° 03′	87° 54′	87° 30′	87° 38½′
$r:c = (101):(001) =$	—	*38 37	38 56	38 39
$c:g = (001):(104) =$	11 41	11 34	—	—
$a:d = (100):(201) =$	30 32	30 33	—	33 33½
$c:o = (001):(111) =$	49 45	49 43	49 38 appr.	49 44
$c:q = (001):(011) =$	41 48	41 43	—	—
$c:s = (001):(021) =$	—	*60 45	—	60 56
$r:m = (101):(110) =$	63 53½	63 40	63 08	—
$c:x = (001):(221) =$	—	—	—	66 21½
$\bar{a}:\varrho = (\bar{1}00):(\bar{1}01) =$	51 14	51 20	—	51 54½
$r:o = (101):(111) =$	—	*34 12	—	34 15
$r:s = (101):(021) =$	67 33	67 31	—	—
$a:o = (100):(111) =$	57 27½	57 27	—	—
$a:m = (100):(011) =$	47 25	47 27	47 12	47 27
$s:o = (021):(111) =$	36 12	36 13	36 19	—
$o:m = (111):(110) =$	38 56	38 50	—	—
$o:d = (111):(201) =$	38 06	38 12	—	—
$m:d = (110):(201) =$	54 21	54 22	—	54 22
$o:x = (111):(221) =$	16 41	16 39	—	16 37½
$d:x = (201):(221) =$	42 28	42 30	—	—

Spaltbarkeit: wie Rinne konnte ich die von Fock angegebene Spaltbarkeit nach {010} nicht wahrnehmen, wohl aber eine ziemlich vollkommene nach c; eine unvollkommene Spaltbarkeit beobachtete ich auch nach a.

Zwillingsbildungen nach {010} sind an den nach der b-Axe verlängerten Krystallen nicht selten.

Ebene der optischen Axen senkrecht zu {010}, erste Mittellinie Symmetrieaxe; nach Rinne ist die zweite Mittellinie im stumpfen Axenwinkel β etwa 10° gegen die Axe c geneigt.

Spez. Gewicht: 1,474; Mol.-Gewicht: 244,08; Mol.-Vol.: 165,59.

$$\chi:\psi:\omega = 6{,}0316 : 5{,}5396 : 5{,}2450.$$

o-Nitro-p′-Amidobiphenyl, $C_6H_4NO_2 . NH_2C_6H_4$. Schmelzpunkt 98°.
(Erhalten von Schultz[1]).

Monoklin prismatisch; $a:b:c = 1{,}1662 : 1 : 1{,}4228$; $\beta = 91° 23'$.

Beobachtete Formen: $\varrho\{\bar{1}01\}$, $d\{201\}$, $q\{011\}$, $s\{102\}$, $g\{\bar{1}04\}$, $x\{019\}$.

Der Körper wurde schon von Fock[2]) beschrieben, der daran ϱ, d, q und {001} beobachtete. Angaben über Lösungsmittel fehlen. Die rötlichen

1) Liebigs Annalen **207** (1881), 350.

2) Diese Zeitschr. **7**, 37; daselbst auch Figur.

Krystalle aus Alkohol waren kurzprismatisch mit d, ϱ, q und s; ebenso aus Äther. Aus Aceton die gleiche Kombination, nach der b-Axe stark verlängert; selten und untergeordet treten auch g und x auf. Die Krystalle sind oft büschelförmig verwachsen, die Flächen meist stark gerundet und schlecht meßbar; aus anderen Lösungsmitteln konnte ich überhaupt keine Krystalle erhalten.

	Mieleitner		Fock
	Berechnet:	Beobachtet:	Beobachtet:
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	—	*109° 44′	109° 40′
$a:m = (100):(110) =$	49° 22′	—	—
$a:r = (100):(101) =$	49 50	—	—
$q:d = (011):(201) =$	—	*78 06	78 06
$\varrho:s = (\bar{1}01):(102) =$	—	*61 14	61 04
$q:\bar{\varrho} = (011):(\bar{1}01) =$	68 11	68 20	68 27
$d:s = (201):(102) =$	27 13	27 18	—
$\varrho:g = (\bar{1}01):(\bar{1}04) =$	38 44	38 14	—
$q:x = (011):(019) =$	46 47	47 02	—

Spaltbarkeit deutlich nach $\{010\}$.

Wegen der Unvollkommenheit des Materials ist eine optische Untersuchung nicht möglich; auf ϱ und d ist schiefe Auslöschung erkennbar.

Spez. Gewicht: 1,320; Mol.-Gewicht: 214,00; Mol.-Vol.: 162,2.

$$\chi : \psi : \omega = 5,3721 : 4,6106 : 6,5600.$$

Ferner finden sich noch Angaben über folgende Körper: **o-Nitro-p′-Brombiphenyl**, $NO_2C_6H_4.C_6H_4Br$, untersucht von Fock[1]; monoklin, $a:b:c = 1,6410:1:0,6490$, $\beta = 92°52'$. Dann: **o-p′-Dioxybiphenyl**, $HOC_6H_4.C_6H_4OH$, untersucht von Siegert[2] und Fock[3]; monoklin, $a:b:c = 1,8265:1:0,4431$, $\beta = 91°27'$. Beide Körper sind sehr flächenarm, eine optische Untersuchung wurde nicht ausgeführt, auch sonst fehlen weitere Angaben.

---

1) Zeitschr. f. Kryst. u. Min. 1883, **7**, 37 mit Figur.

2) Journal f. prakt. Chemie 1874, **116** [neue Folge 8], 47.

3) Zeitschr. f. Kryst. u. Min. 1881, **5**, 299.

Das Biphenyl ist ein Körper mit sehr charakteristischen Eigenschaften: es hat vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis und, offenbar dadurch bedingt, Formenarmut und sehr große *c*-Axe und ω. Diese Eigenschaften finden sich unter seinen Derivaten nur bei sehr wenigen, am besten bei den Oxy- und Amidoverbindungen. Die Monoderivate krystallisierten allerdings nicht, bei beiden Dioxyverbindungen findet sich aber die ausgezeichnete Spaltbarkeit nach *c*. Das *o*-*o*'-Dioxybiphenyl weicht indessen in seinen sonstigen Eigenschaften sehr ab. Die Symmetrie ist höher geworden (rhombisch) — eine monokline Modifikation ließ sich trotz zahlreicher Versuche mit dem Lehmannschen Erhitzungsmikroskop nicht darstellen, wie denn überhaupt in keinem Falle der Nachweis einer Dimorphie gelang — der Wert der *c*-Axe übertrifft zwar den der *a*- und der *b*-Axe, aber bei weitem nicht in dem Maße wie beim Biphenyl selbst; die Formenarmut ist verschwunden, es findet sich vielmehr eine Mannigfaltigkeit in den auftretenden Formen — beobachtet wurden 16 — und auch Kombinationen, wie sie bei organischen Körpern überhaupt selten sind. Das *p*-*p*'-Dioxylbiphenyl dagegen hat mit dem Biphenyl die Formenarmut, die Spaltbarkeit nach *c* und den großen Wert der *c*-Axe bzw. von ω gemeinsam.

In noch höherem Maße ist das bei dem *o*-*o*'-Diamidobiphenyl der Fall, das physikalisch dem Biphenyl äußerst ähnlich ist; hier findet sich auch noch eine weitere, offenbar durch die vorzügliche Spaltbarkeit bedingte Eigenschaft, die der Muttersubstanz fehlt: die eine Mittellinie steht nahezu senkrecht auf der Richtung der Spaltbarkeit.

Anders liegen die Verhältnisse bei dem *p*-*p*'-Diamidobiphenyl, das triklin krystallisiert und als einer der wenigen der asymmetrischen Klasse angehörigen Körper interessant ist. Der Wert der *c*-Axe gleicht ungefähr dem der Dihalogenide. Auch die vollkommene Spaltbarkeit und die Formenarmut sind verschwunden.

Eine auffallende Erscheinung ist, daß die Orthoderivate oft einer höheren Symmetrieklasse angehören als die Parakörper; so krystallisiert das *o*-*o*'-Dichlorbiphenyl rhombisch, der Parakörper monoklin; das *o*-*o*'-Dinitrobiphenyl und das *o*-*o*'-Diamidobiphenyl monoklin, die entsprechenden Paraderivate triklin; der umgekehrte Fall tritt nie ein.

Außer den erwähnten finden sich keine deutlich wahrnehmbaren Beziehungen zwischen dem Biphenyl und seinen Derivaten. Bliebe im krystallisierten Körper das Molekül als solches erhalten, so wäre dies sehr auffällig. Es ist allerdings richtig, daß die Änderung des Molekulargewichts bzw. Molokularvolumens bei den Oxy- und Amidoderivaten nicht so groß ist wie bei den meisten anderen Abkömmlingen; aber es finden sich doch welche, bei denen die Änderung ähnlich gering ist — so das Difluor- und das Dimethylbiphenyl — und wo Beziehungen zur Muttersubstanz in keiner Weise ungekünstelt nachweisbar sind. Hier ist offenbar die Anordnung der

	Axenverhältnis	β	Topische Axen
Biphenyl	1,4428 : 1 : 5,4331	94° 46′	5,6798 : 2,5504 : 13,8571
o-o′-Dichlor-Biphenyl	0,8297 : 1 : 0,7459	—	?
o-Nitro-Biphenyl	0,9241 : 1 : 0,6728	—	5,5986 : 6,0584 : 4,0762
o-o′-Dinitro-Biphenyl	1,2927 : 1 : 0,9089	121° 36½′	7,1361 : 5,5202 : 5,0174
o-o′-Diamido-Biphenyl	1,3522 : 1 : 3,3760	100° 19½′	4,2623 : 3,1521 : 10,6414
Tetramethyl-o-o′-Diamido-Biphenyl	0,86470 : 1 : 0,7945	—	5,8397 : 6,7533 : 5,3655
o-o′-Dioxy-Biphenyl	1,1819 : 1 : 1,8277	—	4,7323 : 4,0040 : 7,3237
o-o′-Dimethoxy-Biphenyl	0,9945 : 1 : 1,3934	—	4,9304 : 4,9577 : 6,9081
o-Biphenyl-Karbonsäure	1,0711 : 1 : 0,8744	91° 47′	5,6289 : 5,2552 : 4,5952
o-o′-Biphenyl-Dikarbonsäure	1,1389 : 1 : 1,2065	91° 48′	?
o-o′-Biphenyl-Dikarbonsäure-Methyläther	0,5514 : 1 : 1,2088	91° 24½′	?
p-p′-Difluor-Biphenyl	1,1021 : 1 : 0,69540	96° 08′	6,2606 : 5,6806 : 3,9501
p-p′-Dichlor-Biphenyl	1,1504 : 1 : 0,71594	96° 53′	6,6080 : 5,7440 : 4,1123
p-p′-Dibrom-Biphenyl	1,1152 : 1 : 0,6942	96° 38′	6,6683 : 5,9797 : 4,1511
p-p′-Bitolyl	1,1780 : 1 : 0,72121	94° 20′	6,8344 : 5,8304 : 4,1614
p-Nitro-Biphenyl	1,0218 : 1 : 0,6629	—	6,1696 : 6,0380 : 4,0025
p-p′-Dinitro-Biphenyl	1,1878 : 1 : ?	α = 57° 52′ β = 92° 15′	?
p-p′-Diamido-Biphenyl	1,3276 : 1 : 0,74705	α = 119° 57′ β = 93° 14′ γ = 99° 34′	7,4040 : 5,5808 : 4,1663
p-p′-Dioxy-Biphenyl	0,85556 : 1 : 4,0194	—	3,0741 : 3,5930 : 14,442
o-p′-Dinitro-Biphenyl	1,0888 : 1 : 0,89461	91° 57′	6,0316 : 5,5396 : 5,2450
p-Amido-o′-Nitro-Biphenyl	1,1662 : 1 : 1,4228	91° 23′	5,3721 : 4,6106 : 6,5600
o-Nitro-p′-Brom-Biphenyl	1,6410 : 1 : 0,6490	92° 52′	?
o-p′-Dioxy-Biphenyl	1,8265 : 1 : 0,4431	91° 27′	?

Spaltbarkeit	Ebene der optischen Axen	Dichte	Molekular- Gew.	Molekular- Vol.	Vorhandene Formen
{001} sehr vollkommen	{010}	1,189	154,08	129,59	{001}, {110}, {010}, {101}
nicht beobachtet	{001}	?	222,98	?	{110}, {111}
nicht wahrnehmbar	?	1,440	199,09	138,26	{110}, {111}
{110} deutlich	⊥ {010}	1,450	244,08	168,33	{110}, {001}, {$\bar{1}$11}, {100}, {$\bar{2}$01}, {021}, {221}
{001} sehr vollkommen	{010}	1,309	184,12	140,66	{001}, {110}, {210}, {011}
{010} unvollkommen	{010}	1,135	240,18	211,60	{010}, {111}, {001}, {101}
{001} sehr vollkommen	{100}	1,342	186,08	138,66	{001}, {111}, {100}, {112}, {201}, {401}, {302}, {105}, {502}, {223}, {221}, {421}, {225}, {021}
{101}, {011} unvollkommen	{010}	1,268	214,11	168,86	{101}, {011}, {201}, {021}, {001}, {031}
{001} vollkommen	?	1,458	198,10	135,87	{100}, {001}, {110}, {111}, {$\bar{1}$11}, {101}, {$\bar{1}$01}, {221}, {$\bar{2}$21}, {021}
{001}, {100} deutlich	{010}	?	242,08	?	{010}, {110}, {100}, {001}, {012}, {011}, {$\bar{1}$11}, {$\bar{2}$11}, {$\bar{1}$01}, {111}, {211}, {20$\bar{1}$}
{10$\bar{1}$}	⊥ {010}	?	270,11	?	{10$\bar{1}$}, {001}, {101}, {011}
{001} unvollkommen	⊥ {010}	1,361	190,01	139,7	{110}, {011}, {210}, {100}, {101}, {$\bar{1}$01}, {111}, {$\bar{1}$11}
{001} unvollkommen	⊥ {010}	1,439	222,98	154,95	{110}, {011}, {210}, {100}, {101}, {$\bar{1}$01}, {111}, {$\bar{1}$11}, {001}, {$\bar{2}$11}, {301}, {501}
nicht wahrnehmbar	⊥ {010}	1,897	311,90	164,42	{110}, {011}, {210}, {101}, {$\bar{1}$01}, {100}, {001}, {111}, {$\bar{1}$11}, {120}, {310}, {$\bar{4}$11}, {301}, {121}, {$\bar{1}$21}
undeutlich nach {010}, {001}	⊥ {010}	1,102	182,11	165,25	{110}, {011}, {100}, {101}, {111}, {210}, {120}, {$\bar{1}$01}
{110}, {001} deutlich	{010}	1,328	199,08	149,1	{110}, {001}, {121}, {100}, {010}, {111}, {189}
{001} deutlich, {110} gut	?	1,445	244,08	168,91	{110}, {$\bar{1}$10}, {001}, {100}, {210}, {$\bar{2}$10}
{100}, {010} deutlich	?	1,251	184,12	147,17	{100}, {110}, {010}, {$\bar{1}$20}, {$\bar{2}$10}, {$\bar{1}$10}, {111}, {1$\bar{1}$1}, {101}, {$\bar{1}$01}, {0$\bar{2}$3}, {001}, {00$\bar{1}$}, {$\bar{1}$00}
{001} vollkommen	{010}	1,250	186,08	159,51	{111}, {001}
{001} vollkommen, {100} unvollkommen	⊥ {010}	1,474	244,08	165,59	{100}, {001}, {101}, {$\bar{1}$01}, {110}, {021}, {104}, {201}, {111}, {011}, {221}, {021}
{010} deutlich	?	1,320	214,00	162,2	{$\bar{1}$01}, {201}, {011}, {102}, {$\bar{1}$04}, {019}
nicht beobachtet	?	?	175,98	?	{100}, {110}, {001}, {$\bar{1}$11}
?	?	?	186,08	?	{110}, {111}, {$\bar{1}$11}, {010}

Atome im Krystall weitgehend verändert worden, beim Eintritt der Oxy- bzw. Amidogruppen dagegen in geringerem Maße. Die Änderung durch den Eintritt des Fluors mit dem Atomgewicht von nur 19 ist bereits so groß, daß auch der Eintritt von Chlor mit dem Atomgewicht 35,5 und von Brom mit 80 nur mehr unbedeutende Verschiebungen in den Axenwerten hervorruft. Es ist dies einer der Fälle, wo Fluor, Chlor und Brom einander isomorph vertreten können, was nur bei Körpern von verhältnismäßig komplizierter Zusammensetzung der Fall ist. Wahrscheinlich schließt sich diesen drei Elementen auch noch das Jod an, doch war das Dijodid nicht zur Krystallisation zu bringen, möglicherweise, weil es zu wenig rein war; da es sich auch im Vakuum nicht unzersetzt destillieren läßt, gelang die völlige Reindarstellung nicht. Physikalisch gleichen sich die Dihalogenide durchaus: an allen treten die gleichen Formen auf, nirgends findet sich deutliche Spaltbarkeit, die optischen Eigenschaften und der normale Habitus sind sehr ähnlich. Die topischen Parameter wachsen von der Fluor- zur Bromverbindung, und die entsprechende Jodverbindung würde wahrscheinlich das Endglied der Reihe darstellen.

Ganz im Gegensatz dazu steht das einzige bekannte Orthohalogenid, das *o-o'*-Dichlorbiphenyl, ein schlecht krystallisierender, formenarmer Körper von rhombischer Symmetrie. Beziehungen zu den Paraderivaten fehlen.

In Anschluß an die Dihalogenide wurde von Schultz das *p-p'*-Dicyanbiphenyl dargestellt; leider ließ sich dieser Körper nicht zur Krystallisation bringen, doch erscheint eine Isomorphie mit den Halogeniden ausgeschlossen. Die beobachteten Nädelchen des Nitriles waren deutlich rhombisch — gerade Auslöschung, Winkel von Prisma zur Basis 90° —, und da auch Mischungen und Impfungen mit den Halogeniden keinen Erfolg hatten, so ist die Frage nach einer isomorphen Vertretung der Halogenide durch die Cyangruppe in diesem Fall zu verneinen.

Die beiden Mononitroverbindungen krystallisieren rhombisch und haben fast gleiche *c*-Axe, die überhaupt für viele der untersuchten Körper annähernd gleich bleibt; noch mehr ist das bei dem Wert für ω der Fall. Die Anordnung der Atome im Biphenyl wird durch den Eintritt der Nitrogruppe gänzlich verändert. Die beiden Dinitroverbindungen lassen sich nur unvollkommen vergleichen, da der Wert der *c*-Axe und somit der topischen Parameter beim *p-p'*-Dinitrobiphenyl unbekannt blieb. Da ferner der Orthokörper monoklin, der Parakörper aber triklin krystallisiert, ist die Ähnlichkeit zwischen beiden an sich gering, wenn auch die Werte der *c*-Axen nicht allzusehr voneinander verschieden sind. Das *o-p*-Dinitrobiphenyl hat mit dem *p*-Nitrobiphenyl den Wert der *a*-Axe nahezu gemeinsam, während seine *c*-Axe mehr der *a*-Axe des *o*-Nitrobiphenyls gleicht.

An einigen Körpern läßt sich die Änderung verfolgen, die der Eintritt von CH_3 für H hervorruft. Das *p-p'*-Dimethylbiphenyl (Ditolyl) zeigt keinerlei

Ähnlichkeit mehr mit dem Biphenyl: die Spaltbarkeit nach *c* ist fast verschwunden, der Habitus ist prismatisch, die Formen sind zahlreicher; die Werte der krystallographischen und topischen Axen sind gänzlich verschieden. Das gleiche tritt beim Tetramethyldiamidobiphenyl ein: auch hier verschwindet die vorzügliche Spaltbarkeit beim Eintritt der Methylgruppen durchaus, ebenso die Formenarmut; die Symmetrie ist höher geworden (rhombisch). Zugleich mit der Spaltbarkeit ist auch der hohe Wert der *c*-Axe und von ω verschwunden, die jetzt von den übrigen Werten in keiner Weise auffallend verschieden sind. Ähnlich tiefgreifend ist der Unterschied zwischen dem *o*-*o'*-Dioxy- und dem *o*-*o'*-Dimethoxybiphenyl: auch hier verschwindet beim Eintritt der Methylgruppen die Spaltbarkeit, die Werte der Axen ändern sich, die Formen werden andere, in diesem Falle weit weniger mannigfaltige. Einige dieser Änderungen lassen sich auch an der Diphensäure und ihrem Methylester nachweisen; doch ist hier der Unterschied weniger tiefgehend, die Werte der *c*-Axe und von β sind einander sehr ähnlich; allerdings ist durch die Methylierung hier auch eine viel geringere Veränderung des Körpers eingetreten als an den vorhergehenden Substanzen. Es läßt sich deutlich erkennen, daß der Eintritt der CH_3-Gruppe mit ihren vier Atomen eine ganz durchgreifende Änderung des substituierten Körpers erzeugt; das geringe Molekulargewicht dieser Gruppe (15,02) verhindert dies ebensowenig wie beim Fluor.

Durch den Eintritt der CO_2H-Gruppe wird das Biphenyl gänzlich umgewandelt, nur die Spaltbarkeit bleibt fast ebensogut erhalten. Auch sie verschwindet bei der *o*-*o'*-Bikarbonsäure, die mit der Monokarbonsäure nur den Formenreichtum und den Winkel β gemeinsam hat, was nicht allzusehr ins Gewicht fallen dürfte, da dieser Winkel auch an einigen Körpern wiederkehrt, die in gar keiner näheren Beziehung zueinander stehen (*o*-*p'*-Dinitrobiphenyl, *p*-Amido-*o'*-Nitrobiphenyl, *o*-*p'*-Dioxybiphenyl).

Das *p*-Amido-*o'*-Nitrobiphenyl hat fast den gleichen Wert für χ wie das *o*-Nitrobiphenyl, die anderen Werte weichen indessen ab, auch ist die Symmetrie niedriger. Beim *o*-Nitro-*p'*-Brombiphenyl gleicht die *c*-Axe der des *o*-Nitrobiphenyls; durch den Eintritt eines zweiten Substituenten in *p*-Stellung bleiben also anscheinend einige Eigenschaften des ursprünglichen *o*-Nitrobiphenyls erhalten, wenn sich auch eine Gesetzmäßigkeit nicht erkennen läßt.

Das *o*-*p'*-Dioxybiphenyl hat mit den beiden anderen Dioxykörpern (die Monoxyde krystallisierten nicht) nur wenige Ähnlichkeiten: seine *a*-Axe entspricht genau der *c*-Axe des *o*-*o'*-Körpers, mit dem *p*-*p'*-Dioxybiphenyl hat es nur den großen Unterschied zwischen der größten und der kleinsten Axe gemeinsam.

Alles in allem läßt sich eine gesetzmäßige Änderung der krystallographischen Eigenschaften des Biphenyls durch den Eintritt von Substituenten

nicht erkennen. Die Oxy- und die Amidogruppe bringen zwar die geringsten Änderungen hervor, aber wie die Methyl- und die Fluorgruppe beweisen, ist die Größe der Änderung von der Größe des eintretenden Moleküls nicht abhängig, was gegen das Vorhandensein des Moleküls im krystallisierten Zustand zu sprechen scheint, ebenso wie die Tatsache, daß den nach der herrschenden Ansicht höher symmetrischen Diparakörpern keineswegs auch höhere krystallographische Symmetrie zukommt, vielmehr an einer ganzen Anzahl von Fällen das Gegenteil zu beobachten ist.

Anhangsweise soll hier ein Körper erwähnt werden, der sich durch ein besonders großes Molekül auszeichnet und mit den Biphenylderivaten in enger Beziehung steht: ein Methan, in dem zwei Wasserstoffe durch den Biphenylrest $C_{12}H_9$ ersetzt sind.

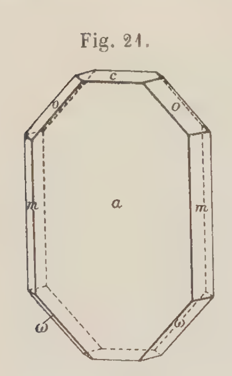
Di-Biphenylmethan, $C_{12}H_9 . CH_2 . C_{12}H_9$, Schmelzpunkt 161°.
(Erhalten von Schlenk.)

Monoklin prismatisch; $a : b : c = 1{,}6265 : 1 : 1{,}0605$; $\beta = 93° 33'$.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $x\{118\}$.

Aus Xylol Krystalle mit vorherrschend a; am oberen Ende o und ω, am unteren nur o, ω selten schmal; m untergeordnet. Aus Alkohol Krystalle mit vorherrschend a, dann o, ω und m; c nur am unteren Ende und stets gerundet; ebenso aus Äthyl- und Amylacetat. Aus Aceton sehr verschiedene Ausbildung: a bald vorherrschend, bald zurücktretend, und dann m groß ausgebildet, aber die einzelnen Flächen sehr unregelmäßig; ebenso die Flächen von o und ω; c fehlt meistens, höchstens tritt $(00\bar{1})$ gerundet auf. Ebenso aus Äther und Benzol; aus Chloroform die gleiche Ausbildung, dann auch taflige Krystalle entweder nach m oder nach a; als Endform tritt c auf, höchstens angedeutet o. Die diamantglänzenden Flächen sind besonders aus Xylol vorzüglich ausgebildet (Fig. 21).

Fig. 21.



	Berechnet:	Beobachtet:
$\bar{a} : \omega = (\bar{1}00) : (\bar{1}11) =$	—	*67°55′
$\bar{m} : \omega = (\bar{1}10) : (\bar{1}11) =$	—	*39 32
$a : m = (100) : (110) =$	—	*58 22
$a : c = (100) : (001) =$	86°27′	86 30
$a : o = (100) : (111) =$	63 52	64 01
$m : o = (110) : (111) =$	38 05	38 10
$m : \omega = (110) : (\bar{1}11) =$	67 51	67 54
$o : c = (111) : (001) =$	50 03	50 00 appr.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:\overline{m} = (111):(\bar{1}10)$	$= 70^\circ 23'$	$70^\circ 30'$
$c:x = (001):(118)$	$= 11\ 56$	$11\ 56$
$o:o = (111):(1\bar{1}1)$	$= 81\ 32$	$81\ 40$
$\omega:\omega = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1)$	$= 84\ 48$	$84\ 30$
$a:r = (100):(101)$	$= 54\ 25$	—
$c:q = (001):(011)$	$= 45\ 29$	—
$o:q = (111):(011)$	$= 23\ 40$	—

Spaltbarkeit: nach $\{010\}$ undeutlich, auf den übrigen Flächen muscheliger Bruch.

Auf a erblickt man eine optische Axe unter einem Winkel von etwa 60° für Na-Licht (in Luft); Ebene der optischen Axen ist $\{100\}$.

Spez. Gewicht = 1,178; Mol.-Gewicht = 320,16; Mol.-Volumen = 271,78.

$$\chi : \psi : \omega = 8,7904 : 5,4045 : 5,7315.$$

Das **Di-Biphenylbrommethan**, $C_{12}H_9 . CHBr . C_{12}H_9$, das ich ebenfalls von Schlenk erhielt, krystallisiert monoklin; an den kleinen, bräunlichen Krystallen war nur die Prismenzone meßbar, die folgende Winkel ergab: $a:m = (100):(110) = 46^\circ 50'$ appr., $m:x = (110):x = 34^\circ 35'$ appr.; diesen Werten nach ist die Zugehörigkeit zum triklinen System nicht ausgeschlossen, doch wären es dann pseudomonokline Zwillinge, da $a:m = (100):(1\bar{1}0) = 46^\circ 50'$ ist; die Endflächen sind stets so stark gerundet, daß sich keine Angaben über ihre Natur machen lassen. Jedenfalls ist die Struktur des vorigen Körpers trotz des großen Moleküls durch den Eintritt des einen Bromatoms gänzlich geändert worden.

Ein **Di-Biphenyldichlormethan**, $C_{12}H_9 . CCl_2 . C_{12}H_9$, das ich ebenfalls Schlenk verdanke, konnte ich überhaupt nicht zur Krystallisation bringen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Mineralogischen Institut der Universität München ausgeführt auf Anregung des Herrn Prof. v. Groth, dem ich für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse zu großem Dank verpflichtet bin, ebenso wie auch dem Assistenten am genannten Institut, Herrn Dr. H. Steinmetz, für mancherlei Hilfe und den Herren Professor G. Schultz an der Technischen Hochschule in München und Professor W. Schlenk an der Universität Jena für die Überlassung einer Anzahl von Präparaten.

IV. Auszüge.

---

1. V. M. Goldschmidt (in Christiania): **Die Kontaktmetamorphose im Christianiagebiet** (Videnskapsselskapets Skrifter. I. Mat.-naturv. Kl. 1911, Nr. 1). (483 Seiten, 2 Tafeln, 5 Karten.)

Nach einer historischen Einleitung werden zuerst die geologischen Verhältnisse im Christianiagebiet kurz erwähnt und danach einige Kontaktgebiete näher beschrieben. Dann folgt ein petrographischer Teil, in welchem die physikalischen Verhältnisse besprochen werden; während dynamischer Druck nicht gewirkt hat, wird der statische Druck zu beinahe 400 Atmosphären geschätzt. Der Aggregatzustand während der Umwandlung war überall der feste; das Wasser der Sedimente selbst war bei der Mineralbildung genügend. Der Zeitpunkt der Umwandlung ist für die normale Metamorphose immer früher, als die Erstarrung der Eruptivgesteine vollendet war, während die pneumatolytische Metamorphose erst später eingesetzt hat. Die Temperatur in der inneren Kontaktzone wird dadurch bestimmt, daß sie oberhalb der Erstarrungstemperatur des Graniteutektikums (etwa 1000°) und unterhalb der Umwandlungstemperatur des Wollastonits (1180°) liegen muß; für die äußere Zone ist es bezeichnend, daß sie Amphibol statt Pyroxen enthält, woraus geschlossen werden kann, daß die Temperatur unterhalb 550° gewesen ist. Die Struktur ist entweder diejenige eines gewöhnlichen Hornfelsen oder eine solche mit ausgeprägten Einsprenglingen; die Korngröße ist meistens ganz gering.

Die Kontaktphänomene werden in zwei Gruppen geteilt, normale und pneumatolytische; für die erstgenannten kommen wesentlich drei Hauptgesteinsreihen in Betracht, nämlich Quarzsandstein—Kalkstein, Quarzsandstein – Tonschiefer und Tonschiefer—Kalkstein, aus welchen namentlich die letzte von großem Interesse ist. Es wird nun im allgemeinen gezeigt, daß die Kontaktphänomene den gewöhnlichen physikalisch-chemischen Gesetzen unterliegen, namentlich der Phasenregel, die im vorliegenden Falle am einfachsten folgenderweise ausgedrückt wird: »Die maximale Anzahl n der festen Mineralien, die gleichzeitig nebeneinander stabil existieren können, ist gleich der Anzahl n der Einzelkomponenten, die in den Mineralien enthalten sind (wenn man von der singulären Temperatur der Umwandlungspunkte absieht).« Die Kontaktwirkung ist dadurch von der Krystallisation aus einer homogenen Schmelzmasse verschieden, daß man hier annehmen muß, »daß es nur ein Bruchteil der gesamten Substanzmenge ist, der sich auf einmal im reaktionsfähigen Zustand befindet«. Dieser Bruchteil wird als »eine gesättigte Lösung, und zwar eine gesättigte Lösung der betreffenden Kontaktmineralien« betrachtet; die bei der Metamorphose entstandenen Mineralien werden als Bodenkörper der gesättigten Lösung betrachtet, und es gelten für deren Bildung die gewöhnlichen Doppelsalzgesetze, nur wird für das Wort Doppelsalz

besser das Wort »Doppelverbindung« gebraucht. Anorthit ist z. B. eine Doppelverbindung von Andalusit und Wollastonit ($CaAl_2Si_2O_8 = Al_2SiO_5 + CaSiO_3$); alle drei Verbindungen können nicht auf einmal als Bodenkörper auftreten, außer bei einer ganz bestimmten Temperatur, dem Umwandlungspunkt. Wenn man für die Reihe Tonschiefer—Kalkstein diese Gesetze anwendet, läßt sich mit abnehmendem Kalkgehalt eine ganze Reihe von Mineralkombinationen aufstellen, die theoretisch möglich sind und auch alle in der Natur gefunden worden sind. Wenn man von Quarz und Orthoklas, die überall vorkommen können, und Glimmer, dessen Existenz vom Wassergehalt abhängig ist, absieht, erhält man die folgende Reihe von Hornfelsen in dieser Gesteinsklasse:

1. Andalusit—Cordierit.
2. Plagioklas—Andalusit—Cordierit.
3. Plagioklas—Cordierit.
4. Plagioklas—Hypersthen—Cordierit.
5. Plagioklas—Hypersthen.
6. Plagioklas—Diopsid—Hypersthen.
7. Plagioklas—Diopsid.
8. Grossular—Plagioklas—Diopsid.
9. Grossular—Diopsid.
10. Grossular—Wollastonit—Diopsid, oder Vesuvian—Grossular—Diopsid, oder Vesuvian—Grossular—Wollastonit—Diopsid.

Im folgenden werden nun Beispiele der verschiedenen Klassen von Hornfelsen im Christianiagebiet näher beschrieben und die chemische Zusammensetzung durch Analysen beleuchtet; ferner werden in speziellen Kapiteln die Kontaktprodukte der Reihe Sandstein—Tonschiefer, die Korund- und Spinell-Hornfelse, die kontaktmetamorphen Dolomite und die amphibolführenden Kontaktgesteine behandelt.

Die pneumatolytischen Kontaktgesteine werden durch einen metasomatischen Vorgang gebildet, indem bestimmte aus den vorbeistreichenden magmatischen Gasen vom Kalksteine gebunden und auf diese Weise angereichert werden. Es bilden sich hierdurch teils Erze, teils Kalkeisen-Silikate, wie Andradit oder Hedenbergit. Ferner werden auch andere Stoffe, wie *Mn*, *Al*, *Na*, *K*, *B* und *Be* bisweilen zugeführt. Die Kalkeisen-Silikatgesteine werden mit einem schwedischen Ausdruck als »Skarn« bezeichnet. Die Erze sind teils älter (Eisenglanz, Wismutglanz, Molybdänglanz und teilweise Magneteisen), teils jünger (Zinkblende, Bleiglanz und Kupferkies) als die Silikatgesteine.

Zuletzt wird die allgemeine Verbreitung der Skarngesteine auf Kontaktlagerstätten durch verschiedene Beispiele näher beleuchtet.

Im mineralogischen Teil werden alle einzelnen Mineralien beschrieben; durch normale Kontaktmetamorphose gebildet sind die folgenden: Graphit, Magnetkies, Schwefelkies, Eisenglanz(?), Titaneisen, Magnetit, Quarz, Rutil, Zirkon, Kalkspat, Dolomit, Ortoklas, Albit, Anortit, rhombischer Pyroxen, Wollastonit, diopsidischer Pyroxen, monokliner Amphibol, Cordierit, Granat (Grossular), Prehnit, Kaliglimmer, Magnesiaglimmer, Chlorit, Epidot, Vesuvian, Turmalin, Andalusit, Titanit, Apatit. Durch pneumatolytische Kontaktmetamorphose sind die folgenden Mineralien gebildet: Flußspat, Antimonglanz(?), Wismutglanz, Bleiglanz, Silberglanz(?), Kupferglanz, Zinkblende, Magnetkies, Molybdänglanz, Schwefelkies, Kobaltglanz, Arsenkies, Kupferkies, Buntkupfererz, Fahlerz(?), Rotzinkerz(?), Eisenglanz, Titaneisen(?), Magnetit, Quarz, Rutil, Zinnstein(?), Zirkon, Goethit, Orthoklas, Mikroklin,

Albit, Skapolith, Wollastonit, Hedenbergit, monokliner Amphibol, Beryll, Granat (meistens Andradit), Prehnit (?), Kaliglimmer, Magnesiaglimmer, Chlorit, Kaolin, Epidot, Epidot-Orthit, Orthit, Turmalin, Axinit, Topas, Titanit, Apatit. Die Zeolithe (Apophyllit, Heulandit, Desmin, Harmotom, Analcim, Laumontit, Natrolith) dürften größtenteils unter Stoffzufuhr gebildet sein. Als sekundäre Kontaktmineralien finden sich noch Wismut und Kieselzinkerz und als relativ rezente Sekundärbildungen die folgenden: Kupfer, Greenockit, Wismutocker, Brauneisen, Braunstein, Aragonit, Zinkspat, Cerussit, Malachit, Kupferlasur, Messingblüte, Inesit (?), Talk, Serpentin, Wulfenit, Gips, Zinksulfat, Kobaltblüte.

Graphit kommt in den metamorphen Alaunschiefern häufig vor. Wismut findet sich als sekundäres Produkt bei Kjenner, an Glomsrudkollen, Konnerudkollen und bei Hakedal. Kupfer ebenfalls, bei Gjellebæk und an Konnerudkollen. Flußspat ist eins der häufigsten Kontaktmineralien; die Fundorte lassen sich folgenderweise gruppieren: Fluorit als endomorphes Kontaktprodukt, auf Erzlagerstätten und in metamorphen Sedimenten, und als besondere Gänge in der Nachbarschaft der Tiefengesteine. Die besten Krystalle kommen an Konnerudkollen bei Drammen vor; hier finden sich überall schöne Oktaëder mit {100} und {110}, seltener {110} allein. In Hohlräumen von Quarzpseudomorphosen blaue Krystalle mit {100}, {110} und außerdem {952} und {11.7.2}, oft mit großen, wohl ausgebildeten Flächen. In Kalkspat eingewachsene Krystalle zeigten {110}, {100} und {807}, wozu als zweifelhaft noch dazu {504} und {907} angegeben werden; andere Kombinationen waren: {110}, {111}, {100}, {211}, {323} und {110}, {111}, {212}, {313}, {757}?, wozu noch bisweilen {433} kommt. Von den sicher festgestellten Flächen sind die folgenden neu und durch folgende Messungen bestimmt:

	Gefunden:	Berechnet:
L (807) : (101) =	3° 49,5′	3° 49′
M (433) : (111) =	7 56	8 3
H (529) : (101) =	19 14	19 17
(529) : (001) =	30 53	30 53,5
K (7.2.11) . (101) =	15 9,5	15 13,5.

In Flußspatgängen auf Hörtekollen finden sich kleine violette Krystalle {310} oder {310}, {110}, {100} auf Quarz. Wismutglanz ist auf den Kontaktlagerstätten recht gewöhnlich; eine Grube, Kjenner bei Gjellebæk, wird ausschließlich auf Wismutglanz abgebaut. Das spez. Gewicht wurde zu 6,767 bestimmt, die Analyse ergab: *Bi* 76,26, *As* Spur, *Pb* 3,71, *Cu* 1,38, *Fe* 0,25, *S* 18,25, Summe 99,85. Antimonglanz wird in der älteren Literatur ein paarmal zitiert, ist aber nicht in neuerer Zeit konstatiert worden. Bleiglanz ist sehr gewöhnlich und oftmals abgebaut worden; speziell interessant ist ein Vorkommen in der Wismutgrube von Kjenner, wo das Mineral eine vollkommene Spaltbarkeit nach {111}, teilweise mit und teilweise ohne eine solche nach {100} besitzt; das spez. Gewicht wurde zu 7,48 bestimmt, eine Analyse von mit Wismutglanz gemischtem Material ergab: *Pb* 79, *Bi* 6, *S* 13, Summe 98. Kupferglanz ist an ein paar Lokalitäten gefunden worden. Silberglanz wird in älterer Zeit von Konnerudkollen angegeben. Zinkblende ist das gewöhnlichste sulphidische Erz, und außer 6 größeren Lagerstätten (Rien, Aaserud, Konnerudkollen, Glomsrudkollen, Hakedal und Grua) gibt es eine Menge kleinere Vorkommen; das Mineral ist durch metasomatische Pneumatolyse in Kalkstein gebildet, die wesentlichsten Begleitmineralien sind Flußspat und Skapolith. Bisweilen kommen Krystalle vor, die nur von {111}, {1$\bar{1}$1}, {110} und selten {100} begrenzt sind; meistens sind

sie verzwillingt. Greenockit ist ein gewöhnliches Zersetzungsprodukt von Zinkblende, kommt aber nur in ganz kleinen Mengen vor. Magnetkies ist entweder ein normales Kontaktprodukt in umgewandeltem Alaunschiefer oder zugeführt in den Kontaktzonen. Auf Röraas fanden sich gut ausgebildete, tafelförmige Krystalle mit $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$ oder noch dazu $\{20\bar{2}1\}$, $\{10\bar{1}4\}$; die letzte Form ist neu und durch den Winkel zur Basis bestimmt, der zu 14,2° (13,5—15,5) gefunden wurde (berechnet: 14° 0′). Molybdänglanz ist recht häufig, namentlich an Orten intensivster Pneumatolyse (Aarvold, Hakedal, Hörtekollen und Konnerudkollen). Schwefelkies findet sich fast überall, steht jedoch an Menge hinter dem Magnetkies zurück; kleine Krystalle mit den gewöhnlichen Kombinationen kommen vor. Kobaltglanz ist in kleinen Mengen recht gewöhnlich. Arsenkies ebenfalls; bei Kroksæter in Eker finden sich kleine Krystalle, $\{110\}$, $\{013\}$, $\{101\}$, $\{012\}$. Kupferkies ist sehr verbreitet in den Kontaktlagerstätten. Auf Konnerudkollen sind kleine, sehr wohlausgebildete Krystalle gefunden worden, die einen eigentümlichen, scheinbar rhombischen Habitus besitzen; die folgenden Kombinationen kommen vor: $\{001\}$, $\{100\}$, $\{101\}$, $\{201\}$, $\{1\bar{1}1\}$, $\{1\bar{1}3\}$ und $\{001\}$, $\{201\}$, $\{111\}$, $\{1\bar{1}1\}$, $\{1\bar{1}3\}$. Buntkupfererz kommt in viel geringerer Menge als Kupferkies vor. Fahlerz ist früher mehrmals angegeben worden. Rotzinkerz kommt in ganz kleinen, noch nicht sicher bestimmten Körnern vor. Wismutocker ist auf zersetztem Wismutglanz sekundär gebildet. Eisenglanz ist in pneumatolytischen Kontaktgesteinen sehr häufig; er wird gebildet entweder in Spaltenfüllungen in Kontaktzonen oder als metasomatische Anreicherung in Kalk oder in pneumatolytisch veränderten Grenzzonen der Eruptivgesteine. Oft ist der Eisenglanz in Magnetit umgewandelt. Titaneisen ist sehr selten. Magnetit kommt sehr oft vor, namentlich auf den Kontaktlagerstätten, und ist früher auch abgebaut worden. Die Entstehungsmöglichkeiten werden näher diskutiert; die Phasenregel erlaubt von den drei Elementen *O*, *S* und *Fe* nur die gleichzeitige Existenz von drei der vier Mineralien, Pyrit, Magnetit, Eisenglanz und Magnetkies, indem die beiden letzten nebeneinander nicht existieren können. Quarz kann entweder dem Material des umgewandelten Sediments entstammen oder auf Erzlagerstätten zugeführt sein. Durch die Metamorphose verschwindet eine frühere undulierende Auslöschung; krystallographisch sind die Kontaktquarze immer sehr einfach. Rutil ist nicht häufig; die Titansäure der stärker metamorphen Tonschiefer geht meistens in den Biotit. Bisweilen kann der Rutil durch pneumatolytische Anreicherung von Titansäure gebildet werden. Zinnstein wurde nur in ganz kleinen Spuren gefunden. Zirkon kommt meistens nur mikroskopisch vor: nur in Aarvoldsdalen wurden 5 mm lange Krystalle mit $\{111\}$, $\{110\}$ gefunden. Goethit findet sich an wenigen Stellen als radialstrahlige oder samtartig faserige Masse oder als Einschluß in Quarz. Brauneisenerz kommt als Umwandlungsprodukt gewöhnlich vor. Braunstein, Wad ebenfalls, in meistens geringer Menge. Kalkspat kommt in sehr großen Massen als Marmor vor; dieser zeichnet sich durch seine blaue Farbe in denjenigen Fällen, wo er silikatführend ist, aus. In den Grenzzonen der Eruptivgesteine trifft man sehr oft kleine Kalkspatkrystalle $\{100\}$. Die am besten ausgebildeten Krystalle finden sich an Konnerudkollen; sie können entweder ganz einfach sein mit Prisma und Basis oder mehr kompliziert, namentlich in zwei Typen: 1. kleine wasserhelle Krystalle mit der Kombination $\{2\bar{1}\bar{1}\}$, $\{111\}$, $\{30\bar{1}\}$, $\{310\}$, $\{22\bar{1}\}$ und mitunter $\{100\}$; 2. größere Krystalle mit rauhen Scheinflächen von $\{20\bar{1}\}$, die aus lauter kleinen Elementen von $\{2\bar{1}\bar{1}\}$ und $\{30\bar{1}\}$ bestehen, außerdem $\{100\}$, $\{310\}$, $\{111\}$ und $\{22\bar{1}\}$; die Krystalle

der beiden Typen besitzen drei scharfe Furchen, die von der Basisfläche ausgehen. Ein dritter Typus besitzt nur die Flächen $\{20\bar{1}\}$, $\{111\}$, $\{22\bar{1}\}$; die großen Skalenoëderflächen sind hier recht wohl ausgebildet. Alle diese Kalkspatkrystalle kommen mit Flußspat zusammen vor. An anderen Stellen in derselben Gegend wurden Krystalle mit $\{2\bar{1}\bar{1}\}$, $\{110\}$ oder $\{2\bar{1}\bar{1}\}$, $\{110\}$, $\{20\bar{1}\}$ gefunden. Dolomit als sekundäre Bildung bei Nysäter; kleine rhomboëdrische Krystalle. Zinkspat, ebenfalls sekundär, recht selten. Aragonit kommt bei Elsjöfeld, Hakedal, als strahlige Aggregate mit Kalkspat zusammen vor. Cerussit: auf Konnerudkollen kleine Krystalle mit $\{010\}$, $\{110\}$, $\{130\}$, $\{111\}$, Zwillinge nach $\{110\}$. Malachit ist gewöhnlich als Umwandlungsprodukt, Kupferlasur ebenfalls; dieses Mineral ist bisweilen in kleinen Krystallen ausgebildet. Messingblüte (Arichalcit) ist nicht selten als sekundäres Mineral; als ganz rezente Bildung findet es sich in alten Erzhaufen. Orthoklas kommt teils in den normalen Hornfelsen vor, wo er durch seinen kleinen Axenwinkel ($2E = 60°$) an Sanidin erinnert, teils in Skarngesteinen; hier hat man auch Krystalle gefunden mit $\{110\}$, $\{\bar{1}01\}$, öfters auch $\{001\}$; häufig Karlsbader Zwillinge. Mikroklin ist nur als Reliktbildung zu betrachten. Plagioklas ist zum allergrößten Teil ohne Stoffzufuhr entstanden; durch optische Bestimmungen wird nachgewiesen, daß von den früher erwähnten 10 Klassen von Hornfels enthalten die 1. und 2. Albit, die 3. einen etwas basischeren Feldspat, der Plagioklas der 4. Klasse entspricht der Zusammensetzung *Ab* 55, *An* 45, der der 5. ist ein basischer Labrador, derjenige der 6. ist schon etwas saurer (40—70 *An*); in der 7. Klasse wird der Plagioklas noch saurer (30—40 *An*), und in den letzten Klassen hat man wieder einen reinen Albit. Die Plagioklase der Hornfelse zeigen einen sehr charakteristischen Zonenbau, für welchen die folgenden Gesetze empirisch gefunden sind: Plagioklase mit einer Durchschnittszusammensetzung von über 26 *An* zeigen Anorthitanreicherung im Kern, diejenigen mit unter 20 *An* zeigen Albitanreicherung im Kern, während die mittleren homogen sind. Auf den Erzlagerstätten kommen oft Albitgänge vor, die pneumatolytisch gebildet worden sind; der Albit dieser Gänge zeichnet sich durch lappige, unregelmäßige Begrenzung der Einzelindividuen aus, und dasselbe gilt von Albiten, die oftmals als Imprägnationen in den Skarngesteinen vorkommen. Skapolith ist sehr verbreitet, teils als Dipyrskapolith der Kalksteine und teils als Gänge in den Erzlagerstätten; der letztgenannte ist immer mehr oder weniger umgewandelt in Albit oder Epidot, die oft schöne Pseudomorphosen bilden. Doch liegt auch der Fall vor, daß Plagioklas in Skapolith umgewandelt worden ist, und in einem Falle, bei Hamrefjeld, Eker, wurden Pseudomorphosen von Prehnit nach Skapolith beobachtet. Spezielles Interesse bietet ein Skapolith von Aarvoldsdal dar; er findet sich an der Grenze zwischen Nordmarkit und Kalksilikatfels; die Doppelbrechung ist viel höher als diejenige des Marialiths (etwa 0,009), während die Lichtbrechung etwas geringer ist ($\gamma = 1{,}534$, $\alpha = 1{,}522$). Das Mineral gehört also nicht genau in die Reihe Marialith—Meionit, obgleich es doch sonst ein typischer Skapolith ist. Da dieser Skapolith teilweise in Feldspat oder Analcim oder Natrolith umgewandelt und auch sonst recht unrein ist, war es unmöglich, reines Material für Analysen zu beschaffen; die Resultate derselben sollen deshalb nicht hier angeführt werden; sie ergeben ein recht bedeutenden Kaligehalt (3,33—4,25 %), der wahrscheinlich großenteils dem Skapolith selbst angehört. Hypersthen ist sehr verbreitet in metamorphen Tonschiefern; daß er von anderen Gebieten nicht sehr oft erwähnt wird, wird wohl seinen Grund darin haben, daß man ihn mit Andalusit verwechselt hat. Wollastonit ist sehr verbreitet

in den Kalksilikatgesteinen; es kann in den einzelnen Fällen schwer sein zu entscheiden, ob er unter Stoffzufuhr gebildet ist oder nicht. Oft kann er nach {100} so fein verzwillingt sein, daß er eine große Ähnlichkeit mit Plagioklas bekommt. In vielen Fällen kommt ein manganhaltiger Wollastonit vor, wie es zum Beispiel bei Gjellebæk der Fall ist; durch eine Analyse, die an sehr unreinem Material vorgenommen wurde, ließ sich für den Wollastonit selbst die folgende Zusammensetzung berechnen: SiO_2 50,98, MnO 7,00, CaO 44,51. Bei Gjellebæk kommen auch Pseudomorphosen von Talk, wahrscheinlich nach Wollastonit vor. In Verbindung mit dem manganhaltigen Wollastonit ist der Bustamit von Toscana untersucht worden mit dem Resultat, daß dieses Mineral, das annähernd gleiche molekulare Mengen *Ca*- und *Mn*-Metasilikat enthält, entweder isomorph mit Rhodonit ist oder wahrscheinlicher das Endglied einer isomorphen Reihe Hedenbergit—Manganhedenbergit—Bustamit. Diopsidische Pyroxene sind in den normalen Kontaktgesteinen reich an dem Diopsidsilikat, in den Skarngesteinen an dem Hedenbergitsilikat. Auf dem Hamrefjeld fanden sich ganz kleine wohlausgebildete Krystalle mit {100}, {510}, {110}, {010}, {001}, {$\bar{1}$01}, {111}, {$\bar{2}$21}, {$\bar{1}$11}, {$\bar{1}$12}, {$\bar{3}$12}; auf Solbergfjeld bei Drammen kommt ein Pyroxen von Fassaittypus {110}, {021}, {$\bar{2}$11}, {100}, {001}, {$\bar{3}$31} zusammen mit Granat und Magnetit in Kalkstein vor. Der Hedenbergit kommt bisweilen in so großen Mengen in den Skarngesteinen vor, daß diese als Hedenbergitskarne bezeichnet werden müssen. Der Hedenbergit ist oft in Hornblende und Granat pseudomorphosiert. Bei Grua in Hadeland ist er zonargebaut in der Weise, daß die Hülle mit dem Ägirinmolekül gemischt ist; eine Analyse des recht unreinen Materials zeigte jedoch, daß die Hauptmasse des Pyroxens Hedenbergit ist. In Drusenräumen findet man Krystalle mit den Formen {100}, {110}, {010}, {$\bar{1}$01}, {001}, Zwillinge nach {100}. Uralit findet sich in bis dezimetergroßen Krystallen im Gruatunnel; Kombination {100}, {110}, {010}, {001}, {$\bar{1}$01}. Das Innere der Krystalle besteht aus dunkelgrünem Pyroxen, das Äußere aus hell graugrüner Hornblende; während die Pyroxensubstanz recht rein ist, hat die Hornblende viele Einschlüsse von Kalkspat, Quarz und Magnetit. Den Vorgang der Uralitisierung zeigen die Analysen I und II (von Kern bzw. Hülle).

	I.	II.
SiO_2	50,53	42,02
TiO_2	0,0	0,0
Al_2O_3	0,27	3,25
Fe_2O_3	1,91	2,30
FeO	7,81	9,30
MnO	1,99	0,94
MgO	10,92	9,63
CaO	24,51	20,90
Na_2O	0,48	0,45
K_2O	0,19	0,26
H_2O (über 110°)	0,26	1,07
CO_2	1,50	9,92
	100,37	100,04

Die Analysen zeigen, daß bei der Uralitisierung Kohlensäure und Wasser zugeführt werden, und es entstehen Kalkspat und Amphibol zusammen mit freier Kieselsäure. Bei Skjærpemyr in Grua kommen Uralitkrystalle in Drusenräumen in Kalkstein vor; Kombination {100}, {010}, {110}, {$\bar{1}$01}, gewöhnlich Zwillinge nach {100}. Auch die Pyroxene, die als Einsprenglinge in den basischen

Eruptivgesteinen vorkommen, können bei der Kontaktwirkung uralitisiert werden. Amphibol kommt sehr gewöhnlich in der äußeren Kontaktzone vor; er findet sich sowohl in den normalen Kontaktgesteinen wie auf den Erzlagerstätten, und in beiden Fällen kann er primär oder durch Uralitisierung entstanden sein. Cordierit ist in den vier ersten Hornfelsklassen ein wesentlicher Gemengteil. Sphenoklas hat sich als ein Granat-Pyroxen-Hornfels herausgestellt (vergl. Centralbl. Min. 1911 p. 35). Granat ist außerordentlich häufig teils als Grossular der Kalksilikatfelse und teils als Andradit der Skarne. Der Grossular ist besonders schön ausgebildet bei Aarvold, wo er in 4 Formen auftritt: 1. hell gelbbraune, bis 4 cm große Krystalle, {110}, in Mangansilikat; 2. dunkelbraune Krystalle, {110}, {211}, {321}, oder Aggregate, die zusammen mit Axinit vorkommen. Analyse (von Max Dittrich in Heidelberg ausgeführt): SiO_2 38,73, TiO_2 0,51, Al_2O_3 18,36, Fe_2O_3 5,93, FeO 0,35, MnO 3,89, MgO Spur, CaO 30,99, Na_2O 0,23, K_2O 0,18, CO_2 0,40, Summe 99,57; die Lichtbrechung wurde für 1 und 2 zu 1,758 gefunden; 3. gelbbrauner, dichter Granatfels, 4. hellbraune Krystalle {211} mit Alkalifeldspat zusammen. Schöne Krystalle kommen bei Sata am Konnerudkollen vor; die Lichtbrechung wurde zu 1,7545 und 1,7585 bestimmt, das spez. Gewicht zu 3,597; eine Analyse, vom Verfasser ausgeführt, ergab: SiO_2 39,39, Al_2O_3 16,79, Fe_2O_3 7,99, FeO 0,33, MnO Spur, CaO 35,44, Summe 100,13. Von den außerordentlich zahlreichen Vorkommen des Andradits sollen hier nur einzelne erwähnt werden: bei Grua in Hadeland bildet das Mineral Apophysen in Kalkstein, es ist sehr schön krystallisiert mit den Flächen {110}, {211} und von tiefer schwarzbrauner Farbe; die Dichte war 3,825. Eine Analyse (von Max Dittrich) ergab: SiO_2 35,44, Al_2O_3 1,26, Fe_2O_3 29,18, FeO 0,41, MnO 0,48, CaO 32,62, Na_2O 0,38, K_2O 0,08, CO_2 0,09, Summe 99,94. Bei den Gruben am Konnerudkollen kommen sehr schöne Andradite vor mit den Formen {110}, {211}, das spez. Gewicht war 3,753. Eine Analyse (von Max Dittrich) ergab: SiO_2 35,67, Fe_2O_3 29,58, FeO 0,25, MnO 0,94, CaO 32,59, Na_2O 0,47, K_2O Spur, Summe 99,50. Im Gebiet von Gjellebæk-Kjenner fand sich als Apophysen in Kalkspat Granat mit folgender Zusammensetzung (vom Verfasser analysiert): SiO_2 35,76, Al_2O_3 Spur, Fe_2O_3 31,76, FeO 0,36, MnO 0,90, MgO Spur, CaO (31,40), Summe 100,00. Die optischen Anomalien der Granate sind genau untersucht worden, und es hat sich herausgestellt, daß die Orientierung jedes Teiles von derjenigen Fläche abhängig ist, welche seinerzeit den betreffenden Teil nach außen begrenzt hat; Scheinflächen haben keinen Einfluß. Die gewöhnlichste Art anomaler Doppelbrechung ist die Rhombendodekaëderstruktur; in den einzelnen Anwachskegeln stehen die Bisektricen senkrecht auf den Rhombendodekaëderflächen, und die Trace der Axenebene folgt deren langer Diagonale; $2V$ ist beinahe 90°. Die Stärke der Doppelbrechung ist zonar abwechselnd, im Maximum 0,01; die Zonen verlaufen gerade, wenn die äußeren Flächen ebene sind, sonst folgen sie genau den Unregelmäßigkeiten der Flächen. Verschiedene sekundäre (durch Spannung hervorgebrachte) Anomalien kommen auch vor. Die Ikositetraëderstruktur ist dadurch ausgezeichnet, daß die stumpfe Bisektrix beinahe senkrecht auf der Fläche steht; der Winkel der optischen Axen ist sehr klein. Für die Ursache der Anomalien wird als nächste Spannung durch isomorphe Beimischung gehalten; doch sind es nicht immer die am stärksten gemischten Granate, die die stärkste Doppelbrechung zeigen. Prehnit ist in den Hornfelsen sehr gewöhnlich; das schönste Vorkommen ist Aarvold, wo er als Neubildung auf Kosten des Vesuvians gebildet ist. Sehr kleine Krystalle zeigen

die Kombination {100}, {010}, {001}, {110}, {031}; die Flächen sind besser ausgebildet als es sonst der Fall ist, weshalb neue Elemente ausgerechnet werden konnten; aus den Winkeln (031):(001) = 73° 53′ (73° 40′—74° 5′) und (110):(100) = 40° 2′ (39° 57′—40° 10′) erhält man $a:b:c$ = 0,8401 : 1 : 1,1536, während gewöhnlich 0,8420 : 1 : 1,1272 angenommen wird. Willemit ist in einem, im Museum von Christiania befindlichen Handstück von Konnerud mit Quarz, Feldspat, Granat, Bleiglanz und Blende zusammen gefunden worden; zwei Analysen an sehr wenig Material (etwa 0,12 gr) ergaben:

SiO_2	31,54	27,73
FeO	3,94	3,57
MnO	1,16	0,96
CoO	Spur	Spur
ZnO	62,84	69,02
	99,48	101,28

Die Farbe ist blau, vermutlich von Kobalt; für mittleres Tageslicht wurden gefunden: $(\gamma—\alpha)$ = 0,0237. Inesit(?) zeigt sich als ein holzartiges, rötlich-gelbes Mineral von Aarvold; die physikalischen Eigenschaften, sowie eine Analyse des sehr unreinen Materials deuten am meisten auf dieses Mineral. Helvin findet sich auf Hörtekollen in recht großer Menge teils im Granitit, teils im Hornfelsen. Die Flächen sind {111} mit untergeordneten {1$\bar{1}$1}, {110}; die Farbe ist rotbraun oder hell gelblich; die Substanz ist völlig isotrop, die Lichtbrechung für Natriumlicht = 1,7472, die Dichte = 3,316—3,318. Als Mittel von zwei Analysen wurde die folgende Zusammensetzung gefunden: SiO_2 31,95, MnO 28,46, FeO 15,55, ZnO 7,65, BeO 13,17, S 5,86, Summe 102,64 (÷ 0 = S 2,92) = 99,72. Auch an mehreren anderen Stellen ist Helvin gefunden worden. Kieselzinkerz ist bei Grua als radialstrahlige Masse gefunden worden; in Drusenräumen Krystalle mit {010}, {110}, {001}, {011}, {031}, {101}, {301}; der optische Axenwinkel, $2E$ wurde zu 76°, die Dichte zu 3,481 bestimmt. Eine Analyse ergab: SiO_2 25,00, Fe_2O_3 0,06, Al_2O_3 0,30, ZnO 67,32, H_2O 7,67. Auch bei Konnerudkollen kommt das Mineral als Umwandlungsprodukt von Zinkblende vor. Lievrit wurde als kleine Prismen in den Halden der Zinkgrube von Skjærpemyr bei Grua gefunden; beobachtete Formen: {110}, {120}, {010}, Dichte 4,026—8. Eine Analyse ergab: SiO_2 29,36, Fe_2O_3 20,62, FeO 27,77, MnO 7,55, CaO 12,57, H_2O 2,06, Summe 99,93. Muskovit hat geringe Bedeutung; meistens kommt er in Greisenbildungen vor. Biotit findet sich in großen Mengen in gewissen Hornfelsen; ein grüner Biotit kommt auf den Kontaktlagerstätten stellenweise vor. Dieser hat den Winkel der optischen Axen, $2E$ = 5—10°, die Ebene der Axen ist {010}. Die Biotite im allgemeinen haben Zusammensetzungen, die als Mischungen von m Kaliglimmer und n Olivin aufgefaßt werden können; das Verhältnis $n:m$ schwankt von 1 bis 6, geht aber niemals darüber. Da Olivin neben Quarz theoretisch nicht bestehen kann, ist es naheliegend, daß das eine Endglied der Reihe nicht Olivin ist, sondern 1 Kaliglimmer, 6 Olivin. Chlorit ist recht gewöhnlich, Talk, Serpentin und Kaolin dagegen selten. Epidot ist sehr verbreitet, namentlich in den Skarngesteinen, die stellenweise aus reinem Epidosit bestehen können. Das schönste Vorkommen ist Glomsrudkollen bei Modum; in einer Gangspalte fanden sich Krystalle, die von {100}, {001}, {010}, {101}, {$\bar{1}$01}, {$\bar{1}$02}, {110}, {011}, {$\bar{1}$11} begrenzt waren; Zwillinge nach {100}. Die Dichte war 3,457; die Krystalle sind nach den optischen Eigenschaften stark eisenhaltig und zonargebaut mit besonders

eisenreicher Hülle. Oft kommt eine ausgesprochene Sanduhrstruktur vor. Epidot—Orthit; zwischen den beiden Mineralien besteht, nach den optischen Eigenschaften zu schließen, eine ausgedehnte Mischungsreihe. Am Glomsrudkollen findet man Krystalle, die von den Formen {100}, {001}, {$\bar{1}$01}, {110}, {210} begrenzt sind und Zwillinge nach {100} bilden; sie sind zonargebaut, indem sie mehr und mehr epidotreich nach außen werden, was am besten aus den Auslöschungsschiefen (c : a) hervorgeht, die mit 24° anfangen und dann 14°, 10°, 4° und 2° werden; gleichzeitig ändern sich auch die Absorbtionsfarben von bräunlich bis gelbgrün oder gelblich. Ein Krystall von Aarvoldsaas war dagegen im Äußeren reicher an Orthit; hier wurde die Doppelbrechung gemessen; für grünes Licht wurde gefunden γ—α, im Kern 0,0147, in der Hülle 0,0076. Orthit ist in den pneumatolytischen Kontaktgesteinen recht gewöhnlich; im Aarvoldstal finden sich Krystalle in Nordmarkitaplitgängen, die von {100}, {001}, {101}, {$\bar{1}$01}, {$\bar{2}$01}, {$\bar{1}$02}, {$\bar{1}$11} begrenzt sind. Hier kommt auch Zonenbau vor und bisweilen in der Mitte eine normalsymmetrische Axenebene. Gewöhnlich ist das Äußere epidotreicher als die Mitte, und dasselbe war auch der Fall mit einigen Krystallen von den Granitpegmatitgängen, die vom Verfasser untersucht worden sind. Auf Spalten des Kalksilikatfelsens am Hörtekollen wurden kleine Krystalle gefunden, die von den Flächen {100}, {001}, {$\bar{1}$01}, {$\bar{2}$01}, {110}, {210}, {$\bar{1}$11} begrenzt sind. Vesuvian ist als Kontaktmineral sehr gewöhnlich; in Aarvoldstal kann man vier Vorkommen unterscheiden: 1. Im oberen Teil einer Silurscholle kommt eine recht lose Masse von Vesuviankrystallen vor, die mehr oder weniger flächenreich sind; im ganzen kommen folgende Formen vor: {100}, {110}, {210}, {001}, {111}, {101}, {311} und zweifelhaft {221}, {331}. Das spez. Gewicht war 3,403—9. 2. In einem feinkörnigen Hornfels sehr frische bräunlichgrüne Krystalle mit {100}, {110}, {210), {001}, {111}, {331}, {101}, {311}; die Basisflächen waren stark angeätzt, die anderen vollkommen glänzend. 3. In einem derben Granitfels nadelförmige Krystalle nur von Prismenflächen {110}, {100}, {210} begrenzt. 4. Im aplitischen Nordmarkit fanden sich zusammen mit Granat kurzprismatische Krystalle mit {110}, {100}, {001}; die Basis ist hier sehr wohl ausgebildet. Die großen Krystalle von Hamrefjeld sind schon früher mehrmals beschrieben worden. Bei Sata an Konnerudkollen finden sich Krystalle in einem Gemenge von Wollastonit, Grossular und Zeolithen in Hornfels; die Farbe ist dunkel ölgrün, die Formen waren die gewöhnlichen {001}, {100}, {110}, {210}, {111}, {113}, {101}. An Hörtekollen sind zwei Typen von Krystallen gefunden worden {111}, {001} und {110}, {100}, {210}, {001}, {111}, {101}. Die optischen Verhältnisse der Vesuviane sind näher untersucht worden; die Messung mit Kompensator wird durch die sehr große Dispersion der Doppelbrechung sehr erschwert. Im allgemeinen zeigen die Krystalle einen regelmäßigen Zonenbau, indem die Stärke der Doppelbrechung sich teils sprungweise ändert, teils innerhalb der einzelnen Schichten auch gradweise Änderungen leidet. Am meisten ist der Vesuvian negativ mit $\varrho > v$, in einzelnen Fällen positiv mit $v > \varrho$; es kommen auch Übergänge vor, wo er für gewisse Farben einfachbrechend ist. Turmalin ist recht selten und meistens nur mikroskopisch nachgewiesen; am Konnerudkollen fand sich zonarstruierter Turmalin mit Axinit in Kalkspat; im Kern war γ graublau, α farblos, in der Hülle γ braun, α hell bräunlich. Axinit findet sich nur an wenigen Stellen; an Aarvoldsdal kommen hell zitronengelbe Krystalle und blättrige gelbgrüne Massen vor, der gelbe Axinit hat die Dichte 3,334. Eine Analyse ergab: SiO_2 41,99, Al_2O_3 16,32, Fe_2O_3 1,62, MnO 12,86, MgO 0,07, ZnO Spur?, CaO 20,14,

H_2O 1,87, F Spur, B_2O_3 (5,13), Summe 100,00. Die Krystalle sind meistens von {001}, {111}, {201}, $\{\bar{1}11\}$ (Aufstellung Schraufs) begrenzt, wozu noch in einzelnen Fällen folgende Formen kommen, die in vielen Fällen Vizinale in der Zone (111) : (001) sind: (9.9.20), (11.11.20) — (110), (101), $(02\bar{1})$, (311), (1.1.13), (118), (20.20.41), (9.9.20), (10.10.13) — (110), (101), (1.1.12), (9.9.20), (10.10.11), (20.20.41) — (110), $(02\bar{1})$, (311), (1.1.18) — (110), (101), $(02\bar{1})$, $(1\bar{1}1)$, (311), (667), (445), (15.15.19), (10.10.13), (30.30.49), (11.11.20), (20.20.41), (2.2.21), (1.1.12), (1.1.13), (1.1.30). Die Messungen zeigen jedoch, daß es sich nicht um bestimmte Flächen dreht, daß aber in den meisten Fällen eine kontinuierliche Reihe von Vizinalflächen vorliegt. Der blättrige Axinit hat die Formen: (001), (110), (101), (201), (111), (112), $(1\bar{1}1)$, (311), (1.1.30), (1.1.18), (1.1.12). Die gelben Axinite besitzen folgenden Pleochroismus: α hellgelblich mit Stich ins Orangefarbene, β intensiv schwefelgelb, γ farblos oder sehr schwach gelblich; ein blauer Kern in denselben hat: α schwach gelblich, β grünlichblau bis himmelblau, γ schwach grünlich. Durch Totalreflektometer wurde bestimmt: $\alpha = 1,679$, $\beta = 1,685$, $\gamma = 1,689$. Die Bisektrix α steht ungefähr genau senkrecht auf (201); der Winkel, den die Axenebene mit der Kante $(201):(1\bar{1}1)$ bildet, ist nicht, wie von Des Cloizeaux angegeben, 24° 40′, sondern schwankt von 2 bis 10°, indem die Krystalle in dieser Beziehung stark zonarstruiert sind. Für den Axenwinkel sind Werte von 70 bis 90° gefunden worden; am größten ist er beim blättrigen Axinit. Ein anderes Axinitvorkommen im Aarvoldstal enthält kleine, fast farblose Krystalle zusammen mit Prehnit; Kombination {001}, {110}, $\{1\bar{1}0\}$, {101}, {201}, $\{0\bar{2}1\}$, {111}, $\{1\bar{1}1\}$, $\{11\bar{1}\}$, {112}, $\{4\bar{4}5\}$; außer der letzten Form kommen auch hier mehrere Vizinale im oben angegebenen Zonenstück vor, die doch nicht näher bestimmt worden sind; ein anderer Krystall zeigte die Formen: {001}, {110}, $\{1\bar{1}0\}$, {201}, {111}, $\{1\bar{1}1\}$, $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ und $\{2\bar{1}0\}$ außer den Vizinalen. Von alter Zeit ist auch ein Vorkommen von Axinit von Aaserud bei Drammen bekannt, das jedoch nicht wiedergefunden werden konnte. Andalusit ist als Chiastolith verbreitet. Topas findet sich als endomorphes Kontaktmineral am Smaragdvorkommen am Mjösen; farblose Krystalle, bis 17 mm lang, mit den Formen: {110}, {230}, {120}, {130}, {010}, {101}, {103}?, {001}, {021}, {011}, {111}, {112}, {113}, {123}. Apophyllit kommt als schöne, wasserhelle Krystalle bei Sata am Konnerudkollen vor; Kombination: {001}, {100}, {310}, {111}. Von Myrsæteren bei Drammen tafelförmige Krystalle {001}, {100}, {111}, in der Gegend von Grua Krystalle {100}, {001} mit Natrolith in Kalkspat. Heulandit findet sich an mehreren Orten; kleine Krystalle {010}, {100}, {001}, $\{\bar{1}01\}$ und $\{\bar{2}21\}$? in der Gegend von Viksbergene in Hadeland. Desmin ist recht verbreitet; bei Sata am Konnerudkollen findet man Krystalle der gewöhnlichen Form. Harmotom findet sich als die gewöhnlichen kreuzförmigen Krystalle bei Aarvold. Analcim, Laumontit und Harmotom sind sehr selten. Titanit findet sich teils in Hornfelsen teils als pneumatolytisches Produkt; bemerkenswert ist ein sehr stark pleochroitischer Titanit in metamorphen Alaunschiefern: γ intensiv blutrot, α schwach grünlich, fast farblos. Kleine Krystalle kommen an Aarvoldstal vor; Kombination {100}, {001}, {110}, {111}, $\{\bar{1}11\}$, $\{\bar{1}12\}$. Apatit ist in kleinen Mengen sehr gewöhnlich; in größeren Krystallen findet man ihn im Gruatunnel, Hadeland $\{10\bar{1}0\}$, {0001}, $\{20\bar{2}1\}$, $\{11\bar{2}0\}$; ebenfalls in der Magnetit-Flußspat-Helvin-Masse von Hörtekollen Krystalle mit Prisma und Basis; am Aarvoldsaas farblose und hellgrüne Krystalle mit $\{10\bar{1}0\}$, {0001}, $\{10\bar{1}1\}$, $\{11\bar{2}1\}$. Wulfenit; auf Bleiglanz vom Konnerudkollen kleine spitzpyramidale Krystalle {111}. Kobalt-

blüte findet sich als Verwitterungsprodukt von Kobaltglanz auf der Eisengrube von Nikkerud. Gips und Zinkvitriol finden sich stellenweise als sekundäre Mineralien.

Ref.: O. B. Böggild.

2. P. J. Holmquist (in Stockholm): **Über die Bildung von Tridymit und Cristobalit in Quarzziegeln** (Geol. Fören. Förh. Stockholm 1911, 33, 245—260, 3 Tafeln).

Durch Untersuchung von Quarzziegeln, die aus ganz reinem Quarzite verfertigt sind, zeigte es sich, daß der Quarz zum großen Teil in Tridymit umgewandelt war, wodurch eine bedeutende Volumenvergrößerung stattgefunden hat. Der Verlauf der Umwandlung ist der, daß der Quarz zuerst von Rissen durchsetzt wird; von diesen aus tritt dann eine Verglasung ein, und wenn das ganze Korn in Glas verwandelt worden ist, werden in diesem die Tridymitkrystalle gebildet. Durch die höchsten Temperaturen, die im Martinofen erreicht werden können, wird der Quarz vollständig geschmolzen, und in der erstarrten Masse finden sich dann kleine oktaëdrische Krystalle mit mimetischer Zwillingsstruktur, die sicher Cristobalit sind. Dieses Mineral wird also bei höherer Temperatur als der Tridymit gebildet.

Ref.: O. B. Böggild.

3. Derselbe: Über den relativen Abnutzungswiderstand der Mineralien der Härteskala (Ebenda, 281—311).

Um den relativen Abnutzungswiderstand der Minerale zu bestimmen, werden jedesmal zwei Mineralplatten gegeneinander mit feinem Karborundumpulver gerieben, und dann wird der Gewichtsverlust beider Platten bestimmt. Es zeigt sich immer, daß, wenn die beiden Platten aus demselben Mineral bestehen und gleich orientiert sind, sie auch gleich abgenutzt werden; wenn dagegen die Platten aus verschiedenen Mineralien bestehen oder verschieden orientiert sind, dann wird auch der Gewichtsverlust verschieden sein. Es wird dann jedesmal die Verhältniszahl zwischen den beiden Platten ausgerechnet, und zuletzt sind alle gewonnenen Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt worden, in welcher, der Übersicht wegen, dem Quarz der Abnutzungswiderstand 1000 gegeben ist und die übrigen Mineralien im Verhältnis zu diesem berechnet sind.

Mineral	Fläche	Abnutzungswiderstand durch Schleifen	Härte ermittelt durch:		
			Schleifen (Rosiwal)	Hobeln (Pfaff)	Druck (Auerbach)
Korund	(0001)	5260	10738	(2556)	3734
Topas	(110)	(⊥ 001) 813	1570	—	—
»	(001)	633	926	1804	1705
Quarz	(0001)	1000	1000	1000	1000
»	$(10\bar{1}0)$	900	852	1353	—
»	$(10\bar{1}1)$	840	819	—	—
Adular	(001)	316	192	752	821
»	(010)	478	234	820	—
»	⊥ (010) (001)	493	(373)	—	—
Apatit	$(10\bar{1}0)$	83,9	49,4	361	—
»	$(10\bar{1}1)$	71,6	—	—	—
»	(0001)	70,3	41,6	211	769
Flußspat	(110)	89,4	—	—	—

Mineral	Fläche	Abnutzungs-widerstand durch Schleifen	Härte ermittelt durch:		
			Schleifen (Rosiwal)	Hobeln (Pfaff)	Druck (Auerbach)
Flußspat	(100)	86,2	36,7	150	—
»	(111)	77,7	31,5	147	357
Kalkspat	(11$\bar{2}$0)	101,0	46,6	—	—
»	(10$\bar{1}$0)	78,4	40,4	203	—
»	(0001)	53,0	39,7	22,6	—
»	(10$\bar{1}$1)	22,8	18,0	60,2	299
Gips	(001)	6,3	(2,3)	(10$\bar{1}$) 57,1	—
»	(010)	3,4	(2,2)	37,6	45,4
Talk (Aggregat)	⊥ (001)	9,3	(0,34)	—	(16,2)
»	(001)	2,6	(0,20)	—	—

Die gewonnenen Zahlen werden mit den von Rosiwal, Pfaff und Auerbach durch verschiedene Mittel für die Härte gefundenen Werte verglichen, und es zeigt sich im großen Ganzen recht gute Übereinstimmung; doch ist nach der Methode des Verfassers der Topas nicht so widerstandsfähig wie der Quarz. Es zeigt sich im allgemeinen, daß die ausgeprägten Spaltflächen den kleinsten Widerstand darbieten; doch ist die Wirkung der Spaltbarkeit sehr ungleich bei den verschiedenen Mineralien; namentlich ist sie bei Kalkspat besonders groß; zu bemerken ist, daß dichte Aggregate einen viel größeren Widerstand bieten als die Krystalle; er ist z. B. beim Achat mehr als doppelt so groß als beim Quarz.

Ref.: O. B. Böggild.

4. J. Lang (in Gemmingen): **Beitrag zur Kenntnis der Erzlagerstätte am Schauinsland** (Diss. Freiburg i. Br., 1903, 41 S. Mit Karte. Mitt. d. Gr. Bad. Geol. L.-A. 1903, 491.

F. Schumacher (in ?): **Die Erzlagerstätten am Schauinsland im südwestlichen Schwarzwald** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1911, **19**, 1—50, mit 26 Fig.).

Die Erzgänge setzen in den schwarzwälder Orthogneisen (Analysen bei J. Lang) in einer 8,5 km breiten Gangzone auf, die in ihrem Streichen im allgemeinen der Rheinfallinie parallel läuft. An der Ausfüllung der Gangspalten sind folgende Mineralien beteiligt: A. primäre: 1. Zinkblende, Analysen (I von J. Lang, II von H. Schwenkel): *Zn* 53,05; 53,69. *Fe* 13,22; 12,57. *S* 33,64; 33,42. *Ag* Spur. 2. Bleiglanz mit einem durchschnittlichen *Ag*-Gehalt von 0,08 % und minimalem Goldgehalt. 3. Pyrit. 4. Markasit. 5. Kupferkies. 6. Magnetkies. 7. Quarz in zwei Generationen. 8. Schwerspat mit Strontiumgehalt. 9. Kalkspat. Der stellenweis rötlich-violett gefärbte Kalkspat veranlaßt beide Verf. zur Untersuchung über die Ursache dieser Färbung. J. Lang weist im Gegensatz zu älteren Ansichten (Ausz. diese Zeitschr. **33**, 632) allgemein die anorganische Natur des Färbemittels nach; Schumacher macht Mangan in der Form von $MnCO_3$ als färbende Substanz wahrscheinlich. 10. Braunspat, Analyse (von J. Lang): CaO 28,90; MgO 14,40; FeO 11,34; CO_2 45,46. B. sekundäre: 11. Cerussit. 12. Anglesit. 13. Pyromorphit und Mimetesit, als Ausgangsmaterial der zur Bildung dieser Mineralien nötigen Phosphorsäure wird der Apatit des Nebengesteins angesehen. 14. Descloizit (Eusynchit), Analyse (von J. Lang): V_2O_5 22,25; P_2O_5 1,91; As_2O_5 Spur; PbO 55,65; ZnO 16,64;

H_2O 2,99. 15. Linarit (Bleilasur). 16. Zinkspat. 17. Kieselzinkerz. 18. Zinkblüte. 19. Malachit. 20. Kieselkupfererz. 21. Greenockit. 22. Brauneisen. 23. Eisenblüte.

Von großer Bedeutung sind spätere metasomatische Umwandlungen, durch welche hauptsächlich eine ältere Flußspat- und Schwerspatgeneration von jüngerem Quarz verdrängt wurde (Verhältnisse, die an die Gänge des Siegerlandes erinnern). Die paragenetischen Beziehungen der Gangmineralien und Erze lassen vier Altersgruppen erkennen: 1. die Grundquarzgruppe mit dem älteren Quarz und der Hauptmenge der bauwürdigen Erze, 2. die Schwerspatgruppe, 3. die Drusenmineralien, 4. die oxydischen Zersetzungsprodukte. Hinsichtlich ihrer Genesis werden die Gänge in die Gruppe der barytischen Silber-Bleiformation gestellt. Primäre Teufenunterschiede der Erze scheinen nur in der Abnahme des Silbergehaltes mit der Tiefe nachweisbar zu sein, in den Gangarten ist eine höhere Flußspatzone über tieferem Schwerspat erkennbar. Zu den sekundären Teufenunterschieden sind die Drusenmineralien innerhalb der Zementationszone, die oxydischen Zersetzungsprodukte in der Oxydationszone zu rechnen. Die Veränderung des Nebengesteins erscheint als Kaolinisierung und Verquarzung.

Ref.: H. Arlt.

5. **O. Stutzer** (in Freiberg, Sa.): **Über Phosphatlagerstätten** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1911, **19**, 73—83).

Die Phosphatlagerstätten werden in genetischer Beziehung in folgender Weise eingeteilt:

I. Phosphate anorganischer Entstehung.
  a) Apatitlagerstätten.
    1. Imprägnationen eruptiver Gesteine (z. B. Cabo de Gata).
    2. Pegmatitähnliche Gangbildungen (Norwegen. Kanada).
  b) Anorganische Phosphatlagerstätten als Gänge und als metasomatische Lagerstätten in Kalkstein (Estremadura, Lot, Lahn).

II. Phosphate organischer Entstehung.
  a) Sedimentäre Phosphatlagerstätten.
    1. Landablagerungen: Guano, Knochenbreccie.
    2. Wasserablagerungen (z. B. Tunis).
  b) Metasomatische Lagerstätten, entstanden durch chemische Umlagerung sedimentärer Phosphate.
    1. Entstanden durch Auslaugung von Guano (z. B. Südsee).
    2. Entstanden durch chemische Auslaugung ursprünglich marin sedimentärer Schichten (z. B. die weißen Phosphate Tennessees).
  c) Lagerstätten, entstanden durch mechanische Umlagerung sedimentärer Phosphate (z. B. die »Pebble«-Phosphate Floridas).

Dieser Einteilung voraus gehen kurze Angaben über Gestalt, sekundäre Teufenunterschiede, Nebengestein und Phosphorsäuregehalt der Phosphatlagerstätten, sowie über Produktion und Bewertung. Der Gehalt an Tricaliumphosphat auf den abbauwürdigen Vorkommen schwankt zwischen 40 und 83 %. Von den Strukturverhältnissen werden nur diejenigen der organischen Phosphate behandelt; die der unorganischen sowie eingehendere Ausführungen über die Phosphatvorkommen enthält der I. Teil des vom Verf. herausgegebenen Werkes: Lagerstätten der »Nichterze«, Berlin, Gebr. Bornträger, 1911.

Ref.: H. Arlt.

6. P. Krusch (in Berlin): **Über die nutzbaren Radiumlagerstätten und die Zukunft des Radiummarktes** (ebenda 83—90 und Compte rendu d. XI. Intern. geol. Congr., Stockholm 1910, 2, 1165).

Als nutzbare Radiumlagerstätten werden, nach genetischem Prinzip geordnet, folgende mitgeteilt:

1. Magmatische Ausscheidung auf Pegmatitgängen (Lunk-wengule im Uluruguru-Gebirge, Bezirk Morogoro, Ostafrika, vgl. Ausz. diese Zeitschr. 45, 666; Evje bei Kristiansand und bei Stavanger in Norwegen).

2. Uranmineralien führende Zinnerzgänge mit sulfidischen Erzen. (Cornwall, Uranium-Mine.)

3. Uranmineralien führende Kobalt-, Nickel- und Edelmetallgänge. (Joachimstal in Böhmen; Gilpin County, Colorado.)

4. Uranerzlager. (Kolmlagerstätten, Schweden, vgl. Ausz. diese Zeitschr. 37, 287.)

Uranpecherzkrystalle aus den Glimmerbrüchen von Lunk-wengule mit Ur_3O_8 89,47, PbO 6,87, CaO 0,82, SiO_2 0,52, FeO 0,48, ThO_2 0,20, H_2O 2,03; spez. Gew. 8,635. Diese Pechblende war von den Krystallflächen aus in Uranylcarbonat mit der Zusammensetzung U_3O_8 83,8, CO_2 12,1, PbO 1 umgewandelt. Ein Fergusonit von Morogoro, dessen niedrigeres spez. Gew. von 4,801 gegenüber dem normalen von 5,8—5,9 auf Zersetzung durch Verwitterung zurückgeführt wird, mit Niobsäure 46,03, Tantalsäure 1,20, Uranoxydul 13,60, Titansäure 0,90, Yttererde 14,12, Eisenoxyd 5,72, Thonerde 0,17, Bleioxyd 7,55, Kupferoxyd 1,21, Manganoxydul 0,28, Kalk 2,84, Wasser 6,23. (Analysen von Dr. Klüsz, Berlin.) Die Pechblende der norwegischen Vorkommen ist trotz hohen Gehaltes an Uran nur schwach radioaktiv, ebenso wie diejenige von Cornwall. Auf den Joachimstaler Gängen tritt die Pechblende unter Bevorzugung der edleren Nordsüdgänge als gleichwertiges Erz neben den Silber-, Kobalt- und Nickelerzen auf, und zwar als älteste Ausscheidung auf Bruchstücken des schiefrigen Nebengesteins. Die Radioaktivität eines Kilogramms Pechblende mit 60 % U_3O_8 entwickelt nach den Untersuchungen von H. W. Schmidt (in Gießen) durchschnittlich eine Radioaktivität, welche 0,333 mg Radiumbromid entspricht. Die gold- und silberhaltigen Schwefel- und Kupferkiese von Gilpin County in Colorado sind in unregelmäßiger Verteilung mit Pechblende verknüpft. Zwei von Landin mitgeteilte Analysen der Kolmasche enthalten: U_3O_8 2,87 bis 0,92, Fe_2O_3 19,65—16,07, Al_2O_3 21,14—18,85, Mn_2O_3 0,32—0,09, MgO 1,58—1,33, CaO Spur —1,60, Alkalien 3,98—4,64, SO_3 0,60—1,71, SiO_3 49,86—54,79. Bei Untersuchung einer dritten Aschenprobe wurden 1,68 % U_3O_8 gefunden.

Allen Radiumlagerstätten gemeinsam sind ihre Beziehungen zu granitischen Gesteinen. Der Urangehalt der Kolmkohle darf als aus den Granitpegmatiten des Grundgebirges stammend erklärt werden. Das Radium selbst ist als eine Beimengung aufzufassen, die in gewinnbaren Mengen bisher nur bei den Uranverbindungen, besonders dem Uranpecherz, gefunden worden ist. Dieses Erz tritt ausschließlich primär auf. Während die Uranglimmer sich bald als primär, bald als sekundär erweisen, sind Uranocker und Uranylcarbonat ausschließlich sekundäre Erze.

Ref.: H. Arlt.

7. Derselbe: Eine neue Systematik primärer Teufenunterschiede (ebenda 129—152).

Primäre Teufenunterschiede sind die ursprünglichen Änderungen des Inhaltes der Erzlagerstätten, die bei normalen Lagerungsverhältnissen in vertikaler

Richtung vorhanden sind. Sie sind begründet in den verschiedenen räumlichen (Gangweite, Gangzersplitterung, Bildungstiefe von Erzlagern), physikalischen (Porosität des Nebengesteins, galvanische Ströme, besonders Druck- und Temperaturunterschiede) und chemischen Verhältnissen, die zur Zeit der Lagerstättenbildung bestanden. Ihr Vorhandensein ist mehr oder weniger deutlich bei allen Arten von Lagerstätten, den epigenetischen sowohl wie bei den syngenetischen, zu beobachten und wird an Beispielen aus den einzelnen Klassen der Lagerstättenlehre besprochen.

Über das Verhältnis der häufigen Metalle in bezug auf ihr Verhalten innerhalb der primären Teufen dürfen nach den Darlegungen des Verf. folgende Regeln ausgesprochen werden: Kupfer bleibt am längsten in Lösung und findet sich deshalb vorwiegend in den oberen Teufen. Ebenso gehören die Quecksilbersalze zu den Verbindungen, die sich lange in den zirkulierenden Lösungen erhalten und erst in der Nähe der Oberfläche zur Ausfällung kommen. Blei, Zink und Eisen folgen einander meist in der Reihenfolge: Bleiglanz — Zinkblende — Spateisenstein. Zwischen den Eisen- und Manganlösungen besteht die Beziehung, daß sich Eisen weniger lange als Mangan in Lösung hält, also ersteres eine tiefere primäre Teufe innehält. Sehr klare primäre Teufenunterschiede zeigen die Uranverbindungen unter den Kobalt-, Nickel- und Silbererzen.

Ref.: H. Arlt.

8. **Dr. H. Hirschi** (in ?): **Lagerstätte von krystallisiertem Gold in einem Kalkmassiv zu Totok, Nordost-Celebes** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1911, **19**, 213—214, mit 8 Abb.).

Im Gefolge von tertiären Andesitausbrüchen führen verkieselte und calcitische Spaltenausfüllungen in Kalken zierliche oktaëdrische Goldkrystalle, die innerhalb calcitischen Ganggesteins als scharf begrenzte Krystalle, innerhalb der quarzigen Ausfüllung in unregelmäßigen Formen auftreten. Feingehalt des silberhaltigen Freigoldes rd. 680. Sulfidische Erze sollen im übrigen dieser Lagerstätte fast völlig fehlen.

Ref.: H. Arlt.

9. **O. Stutzer** (in Freiberg, Sa.): **Die Kupferlagerstätte Étoile du Congo im Lande Katanga, Belgisch-Kongo** (ebenda 240—243, Berichtigung 288).

Vorherrschend tritt Kupferoxyd und Malachit mit Chrysokoll, untergeordnet Kupferlasur auf. Ein als Black-Ore bezeichnetes Erzgemenge enthält nesterweise auch Nickel und Kobalt, Eisen und Mangan. Sulfidische Erze sind erst spurenweise gefunden; nach der Tiefe zu zeigen sie, durch Bohrungen festgestellt, eine Zunahme.

Der bis jetzt bekannt gewordene Teil der Lagerstätte stellt die sekundäre Umwandlungszone (eiserne Hut) eines Lagerganges dar, welcher als Gangart hauptsächlich Quarz, daneben Carbonate führt. Das schiefrige und kaolinisierte Nebengestein wirkte auf die Erzlösungen der Umwandlungsperiode ausfällend, sodaß die Erzführung nicht auf die Gangzone beschränkt bleibt.

Ref.: H. Arlt.

10. **M. Lazarevic** (in Leoben): **Zur Systematik der Lagerstätte »Schneeberg« in Tirol** (ebenda 316—321, dazu briefl. Mittlg. von B. Granigg u. Erwiderung des Verf. 467—469).

Bleiglanz und Zinkblende werden zum erstenmal in Krystallen (der bekannten Formen) erwähnt. Ferner wird das Vorkommen von Antimonglanz und Bunt-

kupfererz sowie von Anhydrit mitgeteilt. Das früher als Gahnit angesehene Mineral wird für Topazolit angesehen. Von rezenten Mineralbildungen wurden beobachtet Cerussit und Pitticit. Paragenesis: 1. älterer Quarz, 2. a) Apatit, b) Magnetit, 3. a) Karbonate, b) Sulfide, 4. a) *Al*-, *Ca*-, *Mg*-, *Fe*-Silikate, b) jüngerer Quarz.

Die Lagerstätte wird zu den metasomatischen Gängen gerechnet, auf denen eine Gangmetasomatose im Sinne Lindgren's und Krusch's von großem Einfluß auf den Mineralbestand gewesen ist. Ref.: H. Arlt.

11. Derselbe: Einige Beiträge zu den Kriterien der reichen Sulfidzone (ebenda 321—327, mit 3 Fig.).

Im Anschluß an frühere Mitteilungen über die Kupferlagerstätte von Bor in Serbien (vgl. Ausz. diese Zeitschr. **49**, 50, u. **51**, 631), welche Butte (Montana) genetisch sehr nahe steht, werden Bemerkungen über die Genesis der Kupfererze Enargit, Covellin und Kupferglanz sowie über die Genesis des Kaolins in sulfidischen Erzlagerstätten und über seine Anwesenheit in der Zone der reichen Sulfide mitgeteilt.

Der in der Regel primäre Enargit kann auch in der Zone der reichen Sulfide, wahrscheinlich durch Regeneration gebildet, sekundär auftreten. Anderseits wird für den im allgemeinen als sekundäres Mineral bekannten Covellin auch primäre Entstehung für möglich gehalten. »Die Ursache des seltenen primären Vorkommens der reichen Kupfersulfide liegt nicht in der metastabilen Existenzfähigkeit derselben als Verbindungen, sondern in der chemischen Zusammensetzung der in Betracht kommenden Lösungen und in den Wasserverhältnissen der einzelnen Komponenten zueinander.«

Die Erklärung der Entstehung des Kaolins innerhalb der sekundären Umwandlungszonen auf sulfidische Erzlagerstätten durch deszendierende saure Lösungen wird abgelehnt. Sein Vorhandensein ist nicht auf diese Zonen beschränkt, sondern das Kaolin verdankt seine Anwesenheit den postvulkanischen Prozessen, welche die Kaolinisierung des Nebengesteins und den Absatz der Erze herbeiführten. Seine Anhäufung in der Oxydationszone wird der mechanischen Tätigkeit der umlaufenden Wässer zugeschrieben. Ref.: H. Arlt.

12. H. Stremme (in Berlin) und **B. Aarnio** (in Helsingfors): **Die Bestimmung des Gehaltes anorganischer Kolloide in zersetzten Gesteinen und deren tonigen Umlagerungsprodukten** (ebenda 329—349 u. Nachtrag 467).

Nach kurzer Besprechung der allgemeinen Eigenschaften und der qualitativen Bestimmungsmethoden der Kolloide in Gesteinen werden an der Hand zahlreicher Gesteinsanalysen die von van Bemmelen, Ashley und Rodewald-Mitscherlich vorgeschlagenen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Kolloide behandelt. Die beiden letzteren (indirekten) Methoden geben annähernd übereinstimmende Werte, die von den mittelst der direkten Methode van Bemmelen's gewonnenen abweichen. Als die zuverlässigere wird die Hygroskopizitätsbestimmung Rodewald-Mitscherlich's bezeichnet, die geringere Fehlerquellen birgt als die Absorptionsbestimmung Ashley's. Ref.: H. Arlt.

13. K. A. Redlich (früher in Leoben, jetzt Prag): **Der Kupfererzbergbau Seekaar in den Radstädter Tauern (Salzburg)** (ebenda 350—355, mit 3 Fig.).

In diaphtorisierten Gneisen (Becke) südwestlich von Schladming (vgl. Ausz. diese Zeitschr. **51**, 632) setzen zwei parallele Gangzüge auf. Der untersuchte

Hauptgang ist die Ausfüllung einer Verwerfungsspalte. Der Ganginhalt besteht aus zwei Generationen von Carbonaten, einer älteren eisenärmeren und einer jüngeren eisenreicheren, aus Kupferkies und Arsenfahlerz (mit 0,41 % *Ag* und 8 % *Cu*). Analysen der Carbonate: 1. eisenärmere, $FeCO_3$ 13,74, 13,54; $MnCO_3$ 1,13, 1,05; $CaCO_3$ 50,70, 51,30; $MgCO_3$ 33,26, 33,42; Al_2O_3 0,09, 0,05; SiO_2 0,69, 0,40; 2. eisenreichere $FeCO_3$ 58,21, 72,58; $MnCO_3$ 9,04, 1,60; $CaCO_3$ 8,47, 2,44; $MgCO_3$ 24,28, 25,17. Ref.: H. Arlt.

14. **P. Krusch** (in Berlin): **Die Phosphatlagerstätten bei Es-Salt im Ost-Jordanlande** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1911, **19**, 397—406, mit 7 Fig.).

Mit Phosphatlagern syngenetischer Entstehung innerhalb cretazeischer Kalksteine sind reichere gangförmige Phosphatzonen mit ziemlich reinem Apatit verknüpft, welche durch sekundäre hydrothermale Umlagerung der ursprünglich in den Kalklagen angehäuften Phosphatmengen auf Verwerfungsspalten entstanden sind. Ref.: H. Arlt.

15. **K. Hoyer** (†, früher in Bonn): **Beiträge zur Kenntnis der Manganerzlagerstätten in der spanischen Provinz Huelva** (ebenda 407—432, mit 9 Fig.).

Die Lagerstätten treten in Kulmschichten auf und sind an das Verbreitungsgebiet vorwiegend basischer Eruptivgesteine gebunden. Die Erze bestehen aus Mangancarbonat und Rhodonit (Bustamit wurde einmal beobachtet) mit Eisenkiesel und Hornstein. In der Oxydationszone finden sich: Pyrolusit, Psilomelan (Manganit und Wad selten), Hämatit. In der Übergangszone zu den primären Erzen wurden amorphe wasserhaltige Mangansilikate beobachtet: Stratopeit, Wittingit und Neotokit, ferner Penwithit und Manganblende als feiner Überzug auf Klüften.

Die Entstehung der Lagerstätten ist noch zweifelhaft; ihre Erklärung hängt von der Deutung der Eruptivgesteine als effusive oder intrusive Bildungen ab. Verf. neigt der ersteren Auffassung zu und glaubt durch mikroskopische Untersuchungen für einige Gesteinsarten die Natur als Tuffe nachgewiesen zu haben. Es werden beide Entstehungsmöglichkeiten, die syngenetische und epigenetische, besprochen und der ersteren mehr Wahrscheinlichkeit zugesprochen.

Ref.: H. Arlt.

16. **F. Schumacher** (in Brád, Ungarn): **Die Golderzlagerstätten und das Braunkohlenvorkommen der Rudaer Zwölf-Apostel-Gewerkschaft zu Brád in Siebenbürgen** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1912, **20**, 1—86, mit 73 Fig. u. 4 Taf.).

Als Nebengestein der Golderzlagerstätten der Bárzagruppe und von Muszári finden sich Melaphyrgesteine mesozoischen Alters, tertiäre Andesite mit Tuffen und marine Schiefer. Eruptiver Melaphyr tritt auf den Lagerstätten gegenüber Tuffen mit Melaphyrmandelsteineinschlüssen zurück. Die Quarzmandeln sind oft mit einer oberflächlichen Schicht von Delessit überzogen oder ganz von schuppigen Aggregaten dieses Minerals erfüllt, das auch den Calcitmandeln nicht fehlt, in denen sich ferner besonders an den Rändern Epidot und sehr häufig Pyrit ausgeschieden haben.

Unter den verschiedenartigen Andesiten, dem Pyroxen-Amphibolandesit, Amphibolandesit und granatführenden Quarzandesit (mit Dacit schließt die Reihe

dieser tertiären Ausbrüche) besitzt ersterer die Hauptverbreitung. In seiner grünsteinartigen Umwandlung (Propylit F. v. Richthofen's) hat dieses Gestein die Wissenschaft schon seit langem beschäftigt. Als charakteristisches Merkmal dieser Umwandlung bezeichnet Verf. die Umbildung von Pyroxen und Amphibol in Chlorit und Bastit unter Ausscheidung von Carbonaten, wobei aber die Feldspäte von diesen tiefgreifenden Veränderungen verschont bleiben. Die chemische Zusammensetzung des normalen (I) und des grünsteinartigen (II) Pyroxen-Amphibolandesites ergibt nach Bauschanalysen (von M. Dittrich, Heidelberg) folgende Werte: SiO_2 59,24 (I), 58,77 (II); TiO_2 0,73, 0,69; Al_2O_3 14,61, 16,82; Fe_2O_3 2,64, 1,67; FeO 4,10, 2,38; MnO 0,19, 0,15; CaO 6,41, 5,83; MgO 2,21, 1,85; K_2O 1,95, 1,93; Na_2O 2,85, 2,53; P_2O_5 2,26, 0,58; CO_2 0,11, 0,53; S —, 0,08; H_2O unter 110° 0,32, 2,96; H_2O über 110° 2,68, 2,87. Aus dem Pyroxen-Amphibolandesit von Bárza wird als vereinzeltes Vorkommen eine Ausscheidung beschrieben, die aus Calcit, Feldspat, Epidot und Granat besteht. »Da es sich hier weder um einen fremden Einschluß, noch um eine sekundäre Ansammlung dieses Mineralgemenges handelt, so dürfte mit den übrigen Bestandteilen auch der Calcit primären Ursprungs sein.« Die grünsteinartige Umwandlung wird als vollständig unabhängig von der Erzgangbildung angesehen und nicht auf pneumatolytische oder postvulkanische Vorgänge zurückgeführt, sondern es wird eine der Erzausscheidung vorangegangene Dynamometamorphose für möglich gehalten (ohne daß Beweise für diese Ansicht beigebracht werden).

Dagegen bedeutet die weitgehende Kaolinisierung und Verquarzung, verbunden mit einer starken Pyritimprägnierung des Nebengesteins, eine Nachwirkung der Erzbildung, da diese Erscheinungen stets an die Nachbarschaft der Gänge gebunden sind.

An der Gangausfüllung beteiligen sich folgende Mineralien: 1. gediegen Gold, mit durchschnittlich 28 % Ag eingewachsen, gebunden an Quarz, Quarz und Carbonspäte, besonders Manganspat, Calcit, Baryt oder aufgewachsen als sogenanntes Drusengold in Krystallen oder blattförmigen Gebilden. 2. Silbererze, gediegen Silber (als einziger Fund aus Muszári), Rotgiltigerz (als einziger Fund von Valeamori) in derbem Quarz zusammen mit Bleiglanz und Zinkblende. 3. Pyrit als weitest verbreitetes Erz mit schwankendem Gold- und Silbergehalt (3,7 bis 2125 g/t Au; 40—3770 g/t Ag). 4. Markasit, ebenfalls gold- und silberhaltig. 5. Kupferkies mit geringem Goldgehalt. 6. Bleiglanz. 7. Zinkblende, neben Pyrit das häufigste Erz mit Gold- und Silbergehalt. 8. Fahlerz. 9. Antimonglanz. 10. Quarz in drei Generationen. 11. Manganspat, häufig mehr oder weniger stark mit Quarz verwachsen, aber auch isoliert in kleinen, sattelförmig gekrümmten Rhomboëdern krystallisiert. 12. Kalkspat. 13. Braunspat. 14. Schwerspat, häufig in tafeligen Krystallen mit den Flächenkombinationen $c\{001\}$, $m\{110\}$, $l\{104\}$, $d\{102\}$, $P\{116\}$, $Z\{111\}$, als Seltenheit Krystalle mit $c\{001\}$, $m\{110\}$, $k\{118\}$ (die hierzu gegebene Abbildung erscheint allerdings unverständlich). 15. Malachit. 16. Gyps. 17. Eisenvitriol.

Die paragenetischen Beziehungen der Gangmineralien lassen vier Generationen erkennen: 1. Hornstein, derber Quarz und Calcit mit sulfidischen Erzen und älterem Freigold. 2. Derber quarziger Manganspat zum Teil mit Erzen. 3. Drusenmineralien: Quarz, Manganspat, Baryt oder Calcit, Baryt mit jüngerem Freigold. 5. Braunspat, Pyrit und sekundäre oxydische Erze. Primäre Teufenunterschiede sind bei der geringen Abbautiefe noch nicht erwiesen. Die sekun-

däre Zementations- und Oxydationszone wird durch die Drusenmineralien und die oxydischen Erze bezeichnet.

Die für die Genesis der siebenbürgischen Golderzlagerstätten durch B. v. Inkey neuerdings vorgeschlagene Lateralsekretionstheorie wird auf Grund der Beobachtungen auf den Gängen und von Analysen des Nebengesteins, die keine Spur von Gold erweisen, abgelehnt. Verf. schließt sich vielmehr den von M. v. Pálfy gegebenen Erklärungen an, daß die siebenbürgener Gänge tektonischen Spalten entsprechen, die dort erzführend sind, wo sie den Rand eines vulkanischen Schlotes berühren oder in dessen Nähe vorüberziehen.

Ref.: H. Arlt.

17 **K. A. Redlich** (früher in Leoben, jetzt in Prag): **Ein Beitrag zur Genesis der alpinen Kieslagerstätten** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1912, **20**, 197—200, mit 6 Abb.).

Für die alpinen Schwefel-Kupferkies- sowie Bleiglanz-Zinkblende-Siderit-Lagerstätten wird eine einheitliche epigenetische Entstehung angenommen. Der Niederschlag aus Erzlösungen führte je nach der Substanz des Nebengesteins (tonig oder kalkig) und den vorausgegangenen tektonischen Vorgängen, welche Spalten oder Schichtenaufblätterungen erzeugten, zur Bildung der verschiedenen Arten von Lagerstätten, wie echte Gänge, Lagergänge, Imprägnationen oder metasomatische Verdrängungen.

Ref.: H. Arlt.

18. **Fr. C. Müller** (in Basel): **Die Erzlagerstätten von Traversella im Piemont, Italien** (ebenda 209—240, mit 11 Fig. u. Karten).

Die Arbeit beginnt mit einer eingehenden geologischen und petrographischen Beschreibung des Tonalitstockes von Traversella-Brosso, seines porphyrischen Ganggefolges und der in der Nachbarschaft dieses Tiefengesteins vorhandenen verschiedenartigen krystallinen Schiefer- und Carbonatgesteine, die in der Nähe des Kontaktes metamorphe Umwandlungen erfahren haben.

Von den Erzlagerstätten gehören die bedeutenderen zu den Kontaktlagerstätten, die vorwiegend in den kontaktmetamorphen Carbonatgesteinen, seltener im Pyroxenhornfels liegen. Ihre Erzführung besteht hauptsächlich aus oxydischem Eisenerz (Magnetit); Sulfide (Pyrit und Kupferkies) treten zurück; vereinzel findet sich Scheelit, selten Wolframit. Ältere Autoren erwähnten auch Flußspat. Nach der Erzeinfuhr erfolgte eine Hydratisierung der in den Kontaktzonen gebildeten Magnesiasilikate zu Chlorit, Talk und Serpentin. Erzgänge mit nur sulfidischen Erzen (Pyrit, Kupferkies, Arsenkies mit Tetraëdrit) in ausschließlich quarziger Gangart setzen innerhalb der Schiefer oder im Diorit selbst auf.

Ref.: H. Arlt.

19. **Dahms** (in Berlin): **Über Erzlagerstätten in sauren Eruptivgesteinen Deutsch-Südwestafrikas** (ebenda 240—247).

Von sauren Eruptivgesteinen kommen für die Bildung von Mineral- und Erzlagerstätten die in der Ganggefolgschaft von Graniten (Orthoklas, Biotit-Granit, mit Muscovit, Granat, Turmalin) auftretenden Pegmatite in Betracht.

Aus den Pegmatiten sind bekannt geworden:

Beryll im Khuisebtal, bei Donkerhoek am Nordrand der Namib, zwischen Aiais und Gaibes am unteren Fischfluß; Aquamarin bei Rössing südöstlich von Swakopmund.

Kassiterit bei Onguati, Ameib, Okambake und Neineis. An Begleitmineralien der Zinnsteingänge werden genannt: Fluorhaltige Glimmer, Topas, Granat. Greisenbildungen waren nicht nachzuweisen.

Monazit im Erongo, bei Keidorus in der Nähe des Fischflusses zusammen mit Euxenit. Von letzterem Fundort besitzen beide Mineralien hohe Radioaktivität: Monazit 0,37, Euxenit 0,63 Uraneinheiten (nach Bestimmung von Dr. Rudolphi, Berlin).

Tantalit am Nordrand der Namib bei Donkerhoek zusammen mit Apatit und Beryll.

Wolframit mit Molybdänglanz bei Klein Karras zusammen mit Apatit, Granat, Chlorit; in der Oxydationszone der Gänge Scheelit, Chrysokoll, Malachit, Limonit.

Molybdänglanz bei Ubib, südöstlich Warmbad, Otjizongati, Gansberg, Khainchamas am Kahnfluß, Ugansis im Namaland.

Kupfererze (Kupferkies, Buntkupfererz, Pyrit, Malachit) in Quarzdioritpegmatit mit Apatit bei Gaidip am Oranjefluß. In Augitsyenitpegmatit, Buntkupferkies, Kupferglanz und Malachit am Khanfluß bei Swakopmund. In Granitpegmatiten, zum Teil gold- und silberhaltig, bei Neuras und Auchas, südwestlich Rehoboth, bei Otjizongati, im Gebiet des Konkiep und bei Aiais am Fischfluß.

Ref.: H. Arlt.

20. M. Lazarevic und **E. Kittl** (in Leoben): **Die Wismutgänge von Aljin-Dol und Jasikova** (ebenda 280—287).

Die Gänge setzen in dem Gabbromassiv südlich von Knjaževac im Timoktal Ostserbiens auf. Bei Aljin-Dol durchbricht ein Diabas, dessen Salbänder sulfidische Erze begleiten, einen älteren Spateisensteingang. Bei Jasikova handelt es sich um einen erzführenden Quarzgang mit ebenfalls sulfidischen Erzen des Wismuts, Kupfers, Nickels, Arsens usw., aber mit dem Unterschied, daß Diabasgänge vollständig fehlen und Eisencarbonat nur ganz untergeordnet vorkommt.

Beiden Gängen sind folgende Erze gemeinsam: Wismutglanz, Gersdorffit, Kupferkies, Magnetkies, Pyrit, Wismutocker, Malachit. Aljin-Dol führt außerdem noch: gediegen Wismut, Zinkblende und Goethit; Jasikova: Arsenkies und Löllingit.

Paragenesis: 1. Aljin-Dol: a) Spateisenstein mit sehr geringen Mengen gleichaltrigen Quarzes, b) Wismut und Gersdorffit, c) Kupfererze, d) Pyrit, e) Quarz, f) sekundär oxydische Erze. 2. Jasikova: a) Quarz mit geringen Spateisensteinmengen, b) Pyrit, c) Wismut-, Kupfer-, Arsenerze, d) Pyrit mit Quarz.

Ref.: H. Arlt.

21. R. Canaval (in Klagenfurt): **Das Magnesitvorkommen von Trens bei Sterzing in Tirol** (ebenda 320—325).

In Rumpfitschiefer enthaltene Carbonatlinsen müssen als magnesiareicher Dolomit bezeichnet werden. Auf Grund der reichlich vorhandenen Chromglimmer wird die Magnesiazufuhr postvulkanischen Vorgängen zugeschrieben, die mit dem Brixener Granitmassiv in Zusammenhang stehen würden.

Ref.: H. Arlt.

22. M. Lazarevic (in Leoben): **Die Enargit-Covellin-Lagerstätte von Cuka-Dulkan bei Bor in Ost-Serbien** (ebenda 337—370, mit 14 Fig.).

Im ostserbischen Andesitmassiv der südlichen Fortsetzung des subkarpathischen Eruptivzuges, setzt die Lagerstätte in einem propylisierten Hornblende-

Biotit-Andesit auf, der durch häufiges Vorkommen von Zeolithen (Thomsonit und Heulandit) ausgezeichnet ist.

Für die Erzführung von Bedeutung sind als primäre Mineralien Pyrit und Enargit, wozu Quarz und Baryt als Gangart treten (bemerkenswert ist das Fehlen von Calcit), als sekundäre Mineralien Covellin und sekundär umgewandelter Enargit (vgl. diese Zeitschr. **44**, 349). Außer diesen sind folgende Mineralien beobachtet worden: 1. primär: Pyrit; Zinkblende; Bleiglanz; Antimon-Luzonit; Skleroklas, kupferhaltig; Rutil; Spinell; Kaolin; Nakrit; 2. sekundär: gediegen Kupfer; Schwefel; Kupferglanz; Arsenikblüte; Cuprit; Azurit; Malachit; Anhydrit; Brochantit; Boothit; Kupfervitriol; Eisenvitriol; Pisanit; Gyps; Coeruleit; Pittizit.

Die Entstehung der Lagerstätte wird durch weitgehende Metasomatose des andesitischen Eruptivgesteins erklärt. Die Umwandlungsarten der Propylitisierung, Kaolinisierung, Verkieselung und Vererzung werden als zusammenhängende aufeinander folgende postvulkanische Vorgänge aufgefaßt.

Ref.: H. Arlt.

23. K. Walther (in Montevideo-Uruguay): **Zur Geologie der Gegend von Seibal und ihren Kupfererzlagerstätten im Staate Rio Grande do Sul** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1912, **20**, 404—414, mit 2 Fig.).

In porphyrischen und diabasischen Erguß- und Ganggesteinen des Grundgebirges setzen in reihenweise angeordneten Klüften und von ihnen ausgehenden Imprägnationszonen Kupfererze mit Kalkspat, Schwerspat und Quarz als Gangart auf. Die Kupfererze erscheinen in der Oxydationszone als Carbonate (Kupferlasur), selten als Cuprit, in der Zementationszone als Chalkosin. Außer diesen Mineralien wird noch glaskopfartiger Pyrolusit (soll wohl heißen Psilomelan) erwähnt.

Ref.: H. Arlt.

24. R. Jaffé (in Frankfurt a. M.): **Die Uranpecherzlagerstätten des Sächsischen Edelleutstollens bei St. Joachimsthal** (ebenda 425—452, mit geol. Karte u. 22 Fig.).

Verf. beschäftigt sich in der vorliegenden Arbeit mit den Lagerstätten im Osten von Joachimsthal, die im Gegensatz zu den bekannteren ärarischen Bauen westlich der Stadt bisher in der Literatur wenig Beachtung gefunden haben. Für den Uranerzbergbau haben nur die Nord-Süd streichenden oder Mitternachtsgänge Bedeutung. Sie setzen auf in einem pyrit- und graphitreichen Glimmerschiefer (Fahlbandschiefer) und werden von älteren (Minette und Granitpegmatite) und jüngeren (Tephrit) Gesteinsgängen begleitet. An wenigen Stellen wurde ein Amphibolitgestein als Nebengestein der Erzgänge gefunden.

Das Uranpecherz kommt hauptsächlich auf schiefrig-lettigen Gangtrümmern in folgender paragenetischer Reihenfolge vor: 1. Quarz, 2. Flußspat, 3. Uranpecherz, 4. roter Dolomitspat. In gleiche paragenetische Reihe mit dem Flußspat gehört Eisenglanz, der sich aber auffallenderweise nirgends zusammen mit Uranpecherz findet. Verf. beschreibt einige Stufen mit Pseudomorphosen von Dolomit nach Hämatit, die von Uranpecherz umkleidet sind. Die Altersfolge der Erze ist: Kobaltnickelerze, Wismuterze, Uranerze, Silbererze.

Die Entstehung der Gänge wird mit dem Empordringen des Eibenstock-Neudecker Granitmassivs in Verbindung gebracht, zu dessen Ganggefolge die Pegmatite mit zum Teil greisenartiger Umwandlung innerhalb der Lagerstätte gehören.

Ref.: H. Arlt.

25. B. Boß (in Riga): **Melnikowit, ein neues Eisenbisulfid, und seine Bedeutung für die Genesis der Kieslagerstätten** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1912, 20, 453—483, mit 7 Fig.).

Derselbe: Über die Natur und Zusammensetzung des in miocänen Tonen des Gouvernements Samara auftretenden Schwefeleisens (N. Jahrb. f. Min., Beil., 1912, 32, 662—713).

Bei Bohrungen, die Naturgas erschürften, wurde innerhalb dunkel geflammter Tone in mikroskopisch feiner Verteilung und in kleinen Schmitzen, oft an versteinerten Organismenresten haftend, schwarzes Schwefeleisen gefunden. Mit der Untersuchung dieses Schwefeleisens beschäftigt sich die an zweiter Stelle genannte Arbeit des Verf.

Aus zwei Bohrlöchern ließ sich je eine Probe des Schwefeleisens von 0,043 und 0,27 g isolieren. Die chemische Zusammensetzung der ersten Probe (*Fe* 49,29, *S* 39,63, H_2O bei 70° 0,51; Unlösl. 9,51) entspricht ziemlich genau der theoretischen Zusammensetzung von Fe_5S_7. Die geringe Substanzmenge dieser Probe verhinderte weitere Untersuchungen, die mit der größeren Menge der Probe II möglich waren. Das Schwefeleisen bildet matte, dichte Massen, deren opake Bruchstücke unter dem Mikroskop schaligen Bau zeigen. Außerdem tritt es in kugeligen, traubigen, nierenförmigen Gebilden bis $^1/_3$ mm, selten bis 1 mm Durchmesser auf.

Physikalische Eigenschaften: Farbe schwarz, Bruch uneben bis muschelig, Bruchflächen mit mattem bis stahlgrauem Metallglanz. Unter dem Mikroskop wurden einige winzige, rechteckig oder rhombisch umgrenzte glänzende Flächen (sehr selten Dreiecksflächen) wahrgenommen. Härte 2—3; Strich grau; spez. Gewicht 4,2—4,3; stark magnetisch.

Chemisches Verhalten: Reaktion sauer. Leicht löslich in warmer verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von H_2S, in konz. HCl auch bei gewöhnlicher Temperatur, in warmer verdünnter Salpetersäure, in 50%gem Cyankalium. Von heißer Kalilauge, alkalischer Bromlösung, 10%ger Schwefelnatriumlösung, Jodlösung leicht in Eisenhydroxyd umgewandelt. Durch Kochen mit Wasser hydrolytische Spaltung in $FeS + S$. Bei längerem Einleiten von H_2S wird das im Wasser suspendierte Pulver in Eisensulfidgel und Schwefel zerlegt. Die Wertigkeit des Eisens wird als zweiwertig bestimmt. Zusammensetzung: *Fe* 46,24, *S* 51,92, Unlösl. 3,95, der Formel FeS_2 entsprechend.

Das mit dem Namen Melnikowit als neue Mineralspezies bezeichnete Eisenbisulfid unterscheidet sich somit einerseits von Pyrit und Markasit, anderseits auf Grund seiner krystalloiden Beschaffenheit von einem Eisenbisulfidgel, dem es wegen seines äußeren Habitus (schaliger Bau, die an Trocknungsvorgänge erinnernde unregelmäßige Rissigkeit) nahesteht.

Die Bildungsweise des Melnikowit wird auf das in Meeresbuchten und Seen häufige Eisensulfidhydrat durch Abspaltung von Wasser zurückgeführt. Der Übergang von dem auf diese Weise entstandenen Eisensulfidgel zum Eisenbisulfidgel — dem Vorläufer des Melnikowit — erfolgte durch den Zutritt von Schwefel, welcher von Schwefelbakterien ausgeschieden wurde. Die zuerst untersuchte Probe mit der angenommenen Formel Fe_5S_7 wird als ein mögliches Übergangsglied zwischen dem sich bildenden Eisenbisulfidgel und dem kolloiden Eisensulfidhydrat angesehen. Durch molekulare Umlagerungen ging aus dem Eisenbisulfidgel das Mineral Melnikowit hervor, welches eine labile Form des stabileren Pyrit darstellen würde.

Der allmähliche Übergang von Melnikowit in Pyrit wird durch Dünnschliffuntersuchungen in der an erster Stelle genannten Arbeit des Verf.s nachgewiesen, ohne daß es möglich wäre, den Hergang dieser Umwandlung voll und ganz zu erklären. Ferner wird dort die vorgetragene Entstehungsweise von Pyrit aus Gelen für die Genesis der schichtigen Kieslagerstätten verwertet und die Ansicht ausgesprochen, daß diese Lagerstätten sedimentärer Entstehung seien. Das für die Umwandlung in Schwefelkies erforderliche Eisen wurde als gelöstes $Fe(HCO_3)_2$ durch Bäche abgeschnürten Meeresbuchten oder Binnenseen zugeführt, in denen entweder Eisenbakterien Eisenoxydhydrat ausfällten, das durch desulfurierende Bakterien in Eisensulfidhydrat — die kolloidale Ausgangssubstanz für die geschilderten Umwandlungen — übergeführt wurde, oder dieses schied sich direkt aus der ursprünglichen Lösung ab.

Betreffs der ausführlichen Beweisführung des Verf.s über die sedimentäre Natur der Kieslager muß auf die erste Arbeit selbst verwiesen werden.

Ref.: H. Arlt.

26. **A. N. Sokoloff** (in St. Petersburg): **Zur Frage des molekularen Zerfalls des Kaolinits im Anfangsstadium des Glühens** (Tonindustrie-Zeitung 1912, No. 81).

Es wird das quantitative Verhältnis zwischen dem Verlust des Hydratwassers und der in verdünnter Salzsäure löslichen freien Tonerde beim Erhitzen von Kaolin ermittelt.

Ausgesuchter Kaolin von Gluchow ergab nach 1-stündigem Glühen folgende Werte:

Glühtemperatur	Gewichtsverlust H_2O	Menge der in 6 % HCl löslichen Al_2O_3
200°	0,32 %	1,13 %
300	0,72 »	2,12 »
400	0,67 »	2,03 »
500	2,33 »	4,49 »
600	10,94 »	28,46 »
700	11,92 »	32,30 »
800	12,99 »	34,66 »
900	13,21 »	0,21 »
1000	13,21 »	0,00 »

Die bei 3- und 5-stündigem Glühen erhaltenen Werte sind analog.

Rechnet man den Glühverlust und die Prozente der löslichen Tonerde auf das Molekulargewicht um, so ergibt sich bis 800° die bemerkenswerte Tatsache, daß auf jedes Molekül löslicher Tonerde 2 Moleküle ausgetriebenen Wassers entfallen. Es fällt also der Austritt des Hydratwassers mit dem Zerfall des Kaolinitmoleküls zusammen.

Ref.: K. Endell.

27. **C. W. Kanolt** (in Washington D-C.): **Schmelzpunkte feuerfester Steine** (Technolog. Pap. Bureau of Standards, Washington 1912, **10**, 1—17).

Entsprechend der Inhomogenität feuerfester Steine wird aus praktischen Gründen nur die Minimalverflüssigungstemperatur haselnußgroßer

Proben im elektrischen Vakuumofen ermittelt. Folgende Werte wurden gefunden:

Schamottesteine	1555—1715°
Beauxitsteine	1600—1800
Silikasteine	ca. 1700
Magnesitsteine	2165
Chromitsteine	2050—2180

Karborundum zersetzt sich von 2200° an, ist aber nach raschem Erhitzen auf 2700° noch nicht geschmolzen.

Ref.: K. Endell.

28. **H. O. Hofman** und **W. Wanjukow** (in Boston): **Die Zersetzung der Metallsulfate in der Wärme** (Bull. Am. Inst. Mining Engineers. 1912, 889—943).

Es wird die Zersetzung wasserhaltiger und wasserfreier Metallsulfate durch Erhitzung im offenen Rohr im trockenen Luftstrom verfolgt. Die wichtigsten Ergebnisse der Dissoziation der wasserfreien Sulfate, die aus den mehr technischen Versuchen hervorgehen, zeigt nachstehende Tabelle.

Metallsulfate	Temperatur des Anfangs der Zersetzung in ° C.	Temperatur der energischen Zersetzung in ° C.	Zersetzungs-Produkte	Bemerkungen
$FeSO_4$	167°	480°	$Fe_2O_3 . 2 SO_3$	gelbbraun
$Fe_2O_3 . 2 SO_3$	492	560	Fe_2O_3	rot
$Bi_2(SO_4)_3$	570	639	$5 Bi_2O_3 . 4 (SO_3)_3$	weiß
$Al_2(SO_4)_3$	590	639	Al_2O_3	»
$PbSO_4$	637	705	$6 PbO . 5 SO_3$	»
$CuSO_4$	653	670	$2 CuO . SO_3$	orangefarben
$MnSO_4$	699	790	Mn_3O_4	dunkelrot bis schwarz
$ZnSO_4$	702	720	$3 ZnO . 2 SO_3$	weiß
$2 CuO . SO_3$	702	736	CuO	schwarz
$NiSO_4$	702	764	NiO	bräunlichgrün
$CoSO_4$	720	770	CoO	braun bis schwarz
$3 ZnO . 2 SO_3$	755	767	ZnO	i. d. W. gelb, i. d. K. weiß
$CdSO_4$	827	846	$5 CdO . SO_3$	weiß
$5 Bi_2O_3 . 4 (SO_3)_3$	870	890	Bi_2O_3 (?)	gelb
$5 CdO . SO_3$	878	890	CdO	schwarz
$MgSO_4$	890	972	MgO	weiß
Ag_2SO_4	917	925	Ag	silberweiß
$6 PbO . 5 SO_3$	952	962	$2 PbO_2 . SO_3$ (?)	weiß bis gelb
$CaSO_4$	1200	—	CaO	weiß
$BaSO_4$	1510	—	BaO	»

Außer einigen Beziehungen zum periodischen System ergab sich bei der Untersuchung noch folgendes: Normale Sulfate, die keine basischen Salze bei der Zersetzung bilden, geben als gasförmige Zersetzungsprodukte sowohl SO_3 als SO_2; diejenigen Sulfate hingegen, bei welchen eine Bildung basischer Salze in der Wärme eintritt, geben beim Übergang vom normalen zum basischen Sulfat

nur SO_2 ab. Beim Zerfall des basischen Sulfats in das Metalloxyd wird nur SO_3 abgegeben. Metallsulfate mit den Basen M_2O_3 und M_2O bilden überhaupt keine basischen Salze bei der Zersetzung. Ref.: K. Endell.

29. **K. Endell** (in Berlin-Charlottenburg): **Über die Konstitution der Dinassteine** (Stahl und Eisen 1912, No. 10).

Die Konstitution der Dinassteine (Quarzziegel mit ca. 95% SiO_2) und ihre Wandlung in den hohen Temperaturen der Siemens-Martin-Stahlöfen wird auf Grund der Polymorphieverhältnisse des Kieselsäureanhydrids und an Hand instruktiver Mikrophotographien erläutert. Ref.: K. Endell.

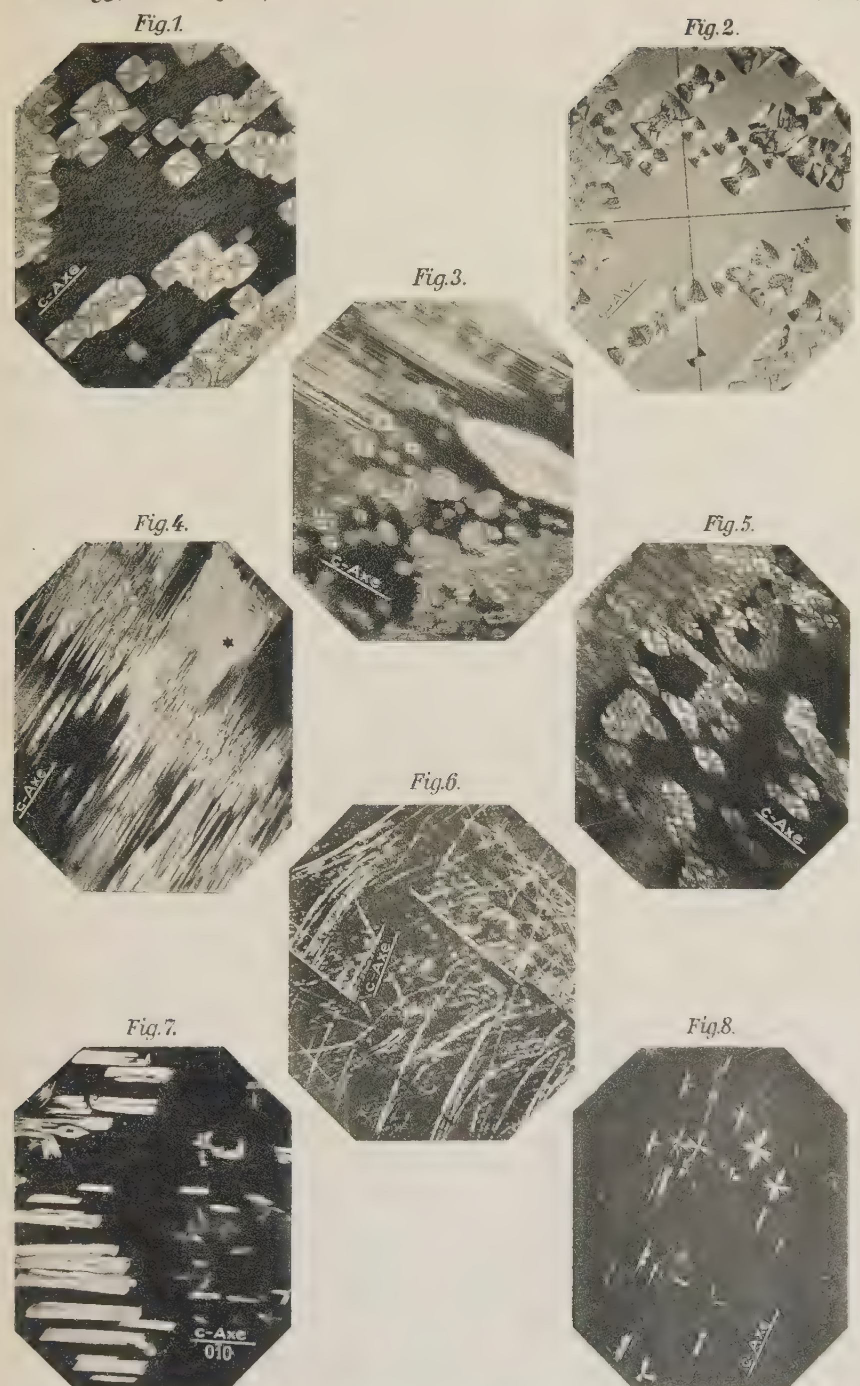

Fig. 1.
c-Axe
Fig. 2.
Fig. 3.
c-Axe
Fig. 4.
c-Axe
Fig. 5.
c-Axe
Fig. 6.
c-Axe
Fig. 7.
c-Axe
010
Fig. 8.



Fig. 1.

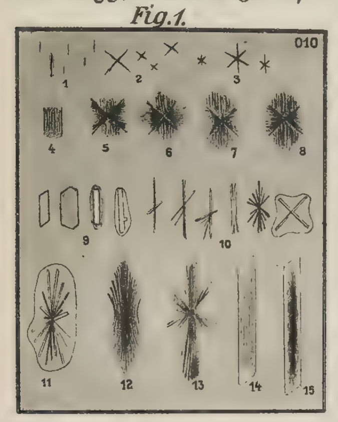


Fig. 2.

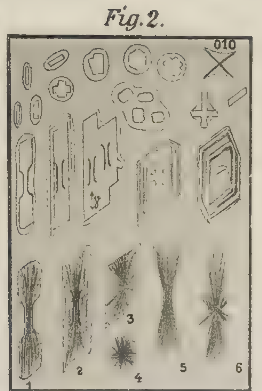


Fig. 3.



Fig. 4.

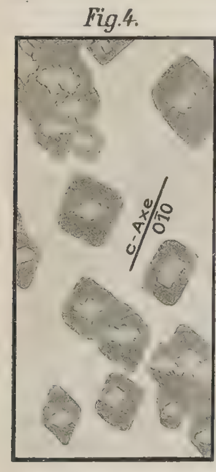


Fig. 5.



Fig. 6.

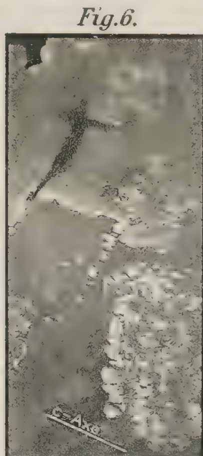


Fig. 7.

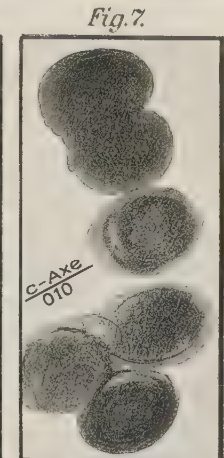
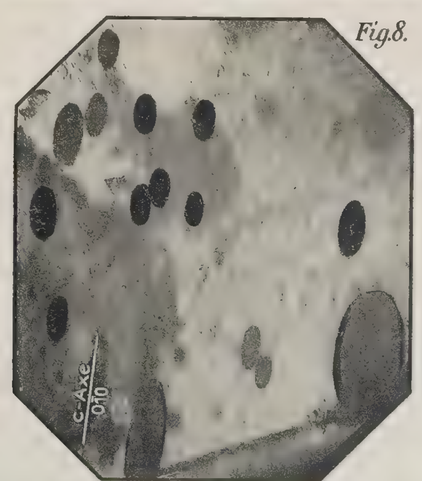


Fig. 8.



n. Photogr.

Lith. H. Köhler München.



Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

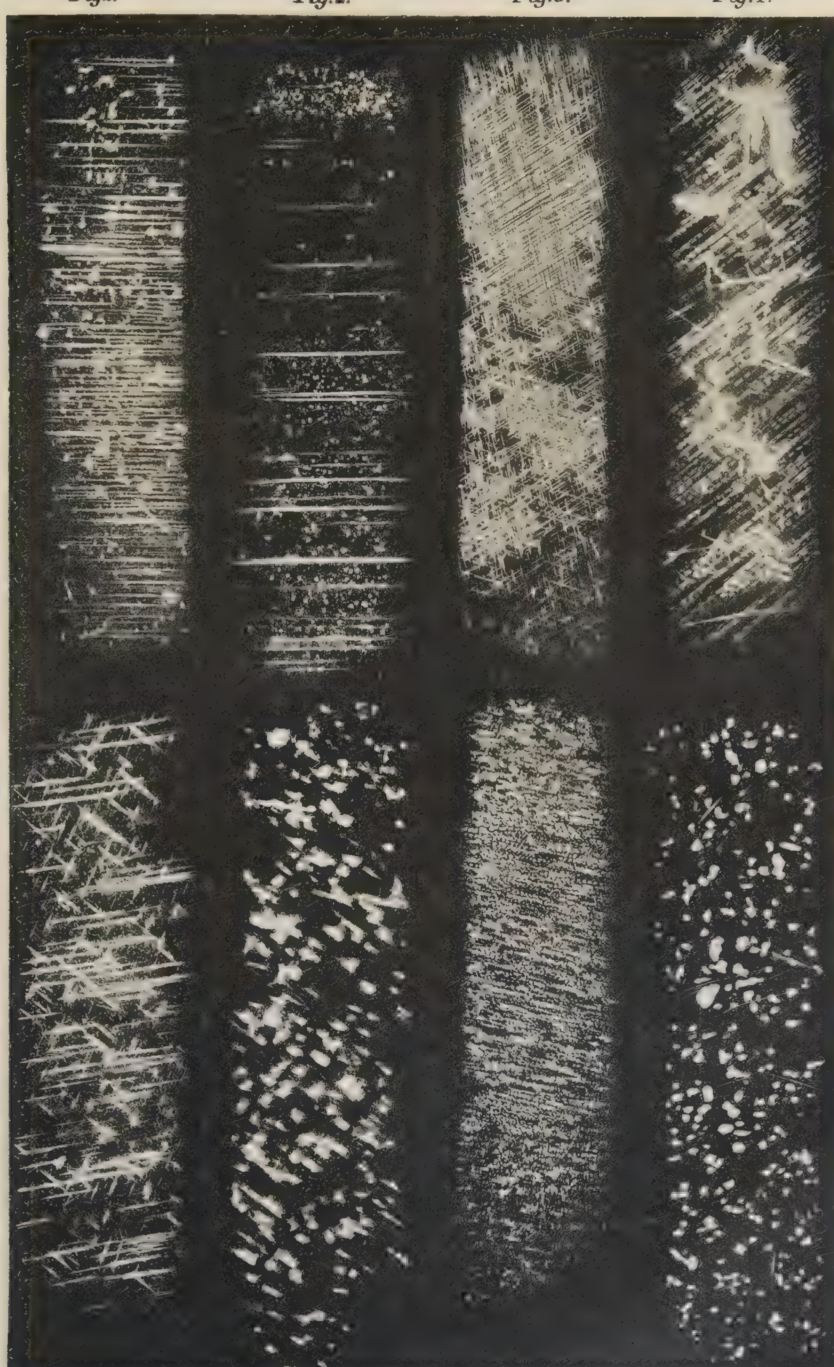


Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8.

Lith. Hubert Köhler, München



V. Die thermale Entwässerung des Stilbit und Thaumasit; die Hydrate von Magnesium- und Kupfersulfat.

Von

H. E. Merwin in Washington.

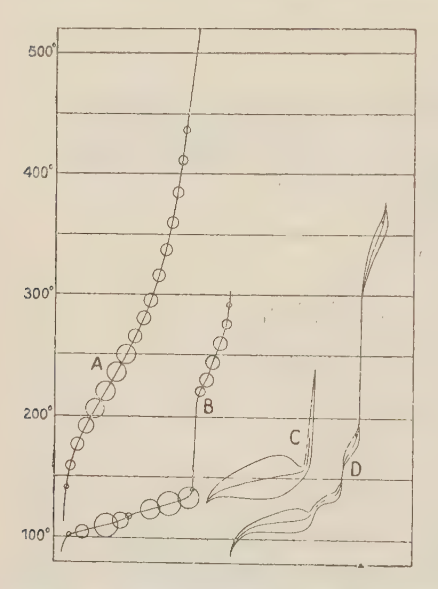
(Übersetzt von K. Mieleitner in München.)

(Mit einer Textfigur.)

Beim Studium des Metahewettit wurde eine Entwässerungsmethode für Körper skizziert, deren Wasser nur bei hohen Temperaturen leicht ausgetrieben wird[1]). Diese Methode findet hier Anwendung auf einen Teil des Wassers, das bei gewöhnlichen Temperaturen ohne Schwierigkeit weggeht. Etwa 0,5 g der Substanz wurden, so fein gepulvert, daß sie durch ein 40—60 maschiges Netz gesiebt werden konnten, in dünner Schicht zwischen zwei Reagenzgläschen gebracht, deren äußeres 1,5 cm, das innere 1,0 cm breit war; letzteres war umgekehrt hineingesetzt, am geschlossenen Ende ausgezogen und mit einer kleinen Öffnung nach oben versehen. Das Ganze wurde bis fast zum oberen Ende in ein Öl- oder Nitratbad getaucht und auf der gewünschten Temperatur hinreichend lange erhalten; dann wurde gewogen. Der unmittelbare Zweck ist, das Verhältnis des Wasserverlustes bei stufenweise ansteigender Temperatur zu bestimmen. Knicke in der Kurve würden bestimmte Hydrate anzeigen, wenn solche existieren, vorausgesetzt, daß derartige Hydrate einen genügend großen Unterschied in ihren Dampfdrucken bei den Beobachtungstemperaturen besitzen. Solche charakteristische Knicke sind in der Figur dargestellt. In einer Richtung ist die Temperatur aufgetragen, in der anderen entweder die Zahl der Moleküle Wasser, die einem Molekül des wasserfreien Salzes entsprechen, oder der Gewichtsverlust in Prozenten. Die Kreise oder die Form der umgrenzten Flächen stellen den Entwässerungsgrad dar. Der Durchmesser eines Kreises

1) Hillebrand, Merwin und Wright, diese Zeitschr. 54, 215.

ist proportional dem Quotienten: Wasserverlust während der letzten Erhitzung durch Erhitzungsdauer. In den Fällen, wo die Kreise beträchtlich einander überdeckten, wurden sie ersetzt durch zwei fortlaufende Linien, die durch das Ende eines jeden auf der Kurve senkrecht stehenden Durchmessers gezogen wurden. Die Erhitzungsdauer betrug 5 Minuten.



$CuSO_4 . 5 H_2O$ (*B* i. d. Fig.) verliert leicht zweimal je zwei Moleküle Wasser, dann ein Molekül bei einer weit höheren Temperatur. Bei 25° beträgt der Dampfdruck, bei dem das Penta- und das Trihydrat nebeneinander existieren können, ungefähr 7 mm Quecksilber, für das Tri- und das Monohydrat ungefähr 4,7 mm und für das Monohydrat und das Anhydrid ungefähr 0,8 mm[1]).

Stilbit (*A* i. d. Fig.) gibt kontinuierlich Wasser ab ohne die geringste Andeutung einer Discontinuität. Bei Anwendung von zehn Minuten langen Erhitzungszeiten erhält man eine Kurve von dem nämlichen allgemeinen Verlauf, ein wenig unterhalb der eingetragenen. Der gesamte Glühverlust betrug 17,6 %.

$MgSO_4 . 7 H_2O$ (*D* i. d. Fig.) zeigt vier deutliche Perioden, in denen eine maximale Entbindung von Wasser eintritt. Die letzten drei entsprechen je einem Molekül, die erste, während welcher vier Moleküle Wasser abgegeben wurden, dürfte die Zersetzung des Heptahydrates direkt zum Trihydrat anzeigen; möglicherweise bilden sich dazwischen intermediäre Hydrate, die sich aber sofort zersetzen. Derartige Hydrate, die alle ungefähr den gleichen Dampfdruck besitzen, sind bei tieferer Temperatur bekannt[1]). Das Di- und das Trihydrat sind meines Wissens bisher nicht bekannt gewesen. Die Temperaturintervalle waren 4° unterhalb 157°, 10° zwischen 157° und 212°, endlich 20° über 212°.

Thaumasit, $CaSO_4 . CaCO_3 . CaSiO_3 . 15 H_2O$ (*C* i. d. Fig.) verliert 14 Moleküle Wasser ganz ähnlich wie das Magnesiumsulfat seine ersten vier. Nur das letzte Molekül ist sehr viel fester gebunden. Die Temperaturintervalle waren 3°.

Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington,
Oktober 1914.

---

1) H. W. Foote und S. R. Scholes, Journ. of the Americ. Chem. Soc. 1911, **33**, 1324.

VI. Der optische Charakter der schwachen, mit starken Objektiven zwischen gekreuzten Nicols beobachteten Interferenzfigur.

Von

Fred. E. Wright in Washington.

(Übersetzt von K. Mieleitner in München.)

(Mit 2 Textfiguren.)

Die Erscheinung einer schwachen, scheinbar einaxigen Interferenzfigur unter gekreuzten Nicols in einem Objektiv von kurzer Brennweite ist für den Petrographen eine häufig beobachtete Sache. Zunächst glaubte man, es sei dies das Ergebnis von Spannung in den Objektivlinsen, aber Rinne[1]) gab 1900 die genaue Erklärung der Erscheinung und schrieb sie der Drehung der Schwingungsebene der durchfallenden polarisierten Strahlen an den steil geneigten Linsenoberflächen zu. Derartige Drehung wurde schon eine festgestellt von Fresnel[2]), der 1822 für polarisicrte Strahlen, die durch eine isotrope planparallele Platte durchgedrungen sind, die Gleichung

$$\cos B = \cos^2(i - r) \cdot \cos A \quad (1)$$

aufstellte, in der der Drehungswinkel B ausgedrückt wird als Funktion a) des Einfallswinkels i, b) des Azimutes A der Schwingungsebene des einfallenden polarisierten Lichtstrahles und c) des Brechungsindex der Glasplatte (enthalten in dem Ausdruck $i - r$, wobei r den Brechungswinkel bedeutet). Diese Gleichung wurde vielfach experimentell bestätigt und schien die beobachteten Tatsachen genügend auszudrücken.

1) Zentralbl. f. Miner. 1900, S. 88; Ausz. diese Zeitschr. **36**, 289. Vergleiche auch C. Cesàro, Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique, Cl. d. Sci. 1906, S. 459; Ausz. diese Zeitschr. **45**, 269 und F. E. Wright, Amer. J. Sci. 1911, (4), **11**, 187; Carnegie Inst. of Washington, Publ. 1911, **158**, 74—76.

2) Oeuvres, **1**, 441—799.

Bei Fresnel's Gleichung ist ersichtlich, daß: 1. falls die Schwingungsrichtung des einfallenden Strahles parallel oder senkrecht zu der Einfallsebene ist ($A = 0°$ oder $90°$), die Schwingungsebene des einfallenden Strahles nicht gedreht wird beim Durchgang ($B = 0$); 2. für einen gegebenen Einfallswinkel i die Maximaldrehung erhalten wird, wenn die Normale der Strahlenfront in der diagonalen Ebene zwischen den Hauptebenen der gekreuzten Nicols liegt (Azimutwinkel $A = 45°$); 3. der Drehungswinkel mit dem Einfallswinkel i wächst.

Jetzt soll eine Kugeloberfläche betrachtet werden als bestehend aus kleinen Ebenen, die unter allen Winkeln zur Axe geneigt sind und in allen Azimuten liegen. Der Drehungseffekt einer solchen Oberfläche gegenüber den durchgelassenen polarisierten Lichtstrahlen ist folglich verschieden in verschiedenen Richtungen; das Ergebnis ist ein deutlich einaxiges Kreuz mit Quadranten, deren Helligkeit mit der Entfernung vom Zentrum steigt. Das ist in Kürze die Erklärung des schwachen einaxigen Kreuzes, welches in allen starken Objektiven zwischen gekreuzten Nicols erscheint. Die planpolarisierten Lichtwellen, deren Normalen parallel sind zu den Hauptebenen der Nicols, erleiden keine Drehung, alle andern dagegen werden gedreht, und zwar in steigendem Maße, so lange als ihr Azimut A wächst, bis die Maximaldrehung bei $45°$ erreicht ist. Die Gründe, warum diese Erscheinungen so sehr viel deutlicher bei starken als bei schwachen Objektiven auftreten, sind: 1. die größere numerische Apertur der stärkeren Objektive und 2. die Tatsache, daß bei solchen Objektiven die Frontlinse des Systems eine kleine, unkorrigierte Glashalbkugel ist, auf deren steilgeneigten Seiten die durchgelassenen Lichtstrahlen um relativ große Winkel gedreht werden.

Wenn eine empfindliche Gipsplatte zwischen gekreuzten Nicols eingelassen wird mit ihrer α-Axe längs der NW—SO-Diagonale, entweder unter dem Kondensor oder über dem Objektiv, so erscheinen die Quadranten des schwachen Interferenzkreuzes, beobachtet in der oberen Brennebene des Objektivs, verschieden gefärbt: der nordöstliche und südwestliche Quadrant sind blaugrün gefärbt und die beiden andern Quadranten orangegelb, oder umgekehrt, wenn die empfindliche Gipsplatte längs der NO—SW-Diagonale eingelassen wird. Die Arme des Interferenzkreuzes nehmen die Farbe der empfindlichen Gipsplatte an ohne Rücksicht auf die Richtung, längs deren sie eingeführt ist. Diese Interferenzfarben erscheinen viel deutlicher, wenn die empfindliche Gipsplatte so eingeführt wird, daß ihre Schwingungsrichtungen nur einen kleinen Winkel ($1—10°$, je nach der Belichtungsstärke) mit den Hauptebenen der Nicols einschließen.

Diese Farbenverteilung in der Interferenzfigur bei Einfügung der empfindlichen Gipsplatte ist genau dieselbe, die man an einem schwach doppeltbrechenden, optisch positiven, einaxigen Mineral unter ähnlichen Bedingungen

beobachtet, und würde den Beobachter zu der Annahme verleiten, daß das Objektiv einaxig und optisch positiv ist. Alle starken Objektive zeigen diese Erscheinung und es ist von Interesse, die Ursache für die (scheinbare) Umwandlung einer optisch isotropen Substanz, wie Glas, in eine scheinbar einaxige, optisch positive Substanz zu erforschen. Das Problem kann sowohl auf experimentellem Wege wie auch theoretisch durch Überlegung gelöst werden.

Versuch 1: Man entferne von dem petrographischen Mikroskop Kondensor, Objektiv und Okular und setze eine empfindliche Gipsplatte so zwischen die gekreuzten Nicols, daß eine ihrer Schwingungsrichtungen nur einen kleinen Winkel (+ 2°) mit der Hauptebene des Polarisators einschließt. Man drehe nun den Analysator um einen kleinen Winkel (+ 4°) im Uhrzeigersinn und bemerkt, daß die Interferenzfarbe von der der empfindlichen Lichtplatte zu einem grünlichen Schimmer umschlägt; wenn jetzt der Analysator entgegengesetzt dem Uhrzeigersinn gedreht wird auf — 2°, so verändert sich der Schimmer von grün durch empfindliche Purpurfarbe in Magenta. Weiteres Drehen der empfindlichen Gipsplatte oder auch des Analysators um große Winkel steigert die Belichtung des Feldes derart, daß die schwachen Farbunterschiede verdeckt werden und nicht leicht festzustellen sind.

Versuch 2: Man stelle sich durch Schmelzen eines feinen Glasfadens in einer kleinen Bunsenflamme feine Glaskügelchen her, 0,1—0,5 mm im Durchmesser; nun beobachte man dieselben unter einem schwachen Objektiv zwischen gekreuzten Nicols und bemerkt, daß Interferenzerscheinungen, ähnlich denen wie sie oben unter dem starken Objektiv beschrieben sind, auftreten, wenn die empfindliche Farbplatte eingeführt wird in den verschiedenen Stellungen, besonders wenn ihre Schwingungsrichtungen nur einen kleinen Winkel mit den Hauptebenen der Nicols einschließen. Die nämliche Feststellung kann man machen für kleine Luftbläschen in Kanadabalsam oder in Glyzerin.

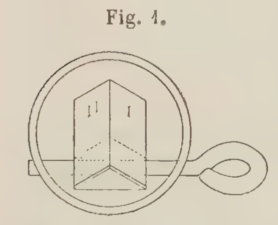
Versuch 3: Man beobachte, daß an den Außenrändern der bei Versuch 2 benutzten Glaskügelchen die Farbenerscheinungen umgekehrt sind, ein schmaler blaugrüner Rand als Einfassung um die orangegelben Quadranten erscheint und eine orangegelbe Linie an der Peripherie der blaugrünen Quadranten. Die nämlichen Erscheinungen sind deutlich sichtbar an den Luftblasen in Kanadabalsam und in Glyzerin. Wenn man den optischen Charakter nur nach diesen Randfarben allein beurteilen wollte, so müßte man ihn einaxig negativ nennen. Die Luftbläschen und Glaskügelchen erscheinen mit einem Wort als optisch positiv im Zentrum und als optisch negativ an den Rändern.

Versuch 4: Man bringe kleine Quecksilbertropfen (von 0,5—1 mm Durchmesser) auf einem Gläschen unter ein schwaches Objektiv. Nun hebe man den Kondensor, sodaß steil geneigte Strahlen von der mittleren Zone der unteren Hälfte der Quecksilbertropfen reflektiert werden. Man beobachte, daß nur der Außenrand eines jeden Tropfens erhellt ist und daß die Belichtungsstärke nicht einheitlich ist, sondern das Kreisfeld in 4 Quadranten geteilt ist, wobei die dunkle, dieselbe teilende Linie den Nullisogyren der Interferenzfigur entspricht. Bei Einfügung der empfindlichen Gipsplatte werden diese Quadranten kräftig gefärbt, zwei entgegengesetzte Quadranten in blaugrüner Tönung und die andern beiden orangegelb. Die Farben sind auffallend glänzend und entsprechen in ihrer Verteilung denen eines optisch einaxigen, negativen Minerals. Bei Anwendung von einfarbigem Licht kann die Winkeldrehung für jeden Teil des Feldes dadurch bestimmt werden, daß man den oberen Nicol dreht und die Auslöschungslage mittelst der Doppelquarzkeilplatte bestimmt, und dann kann man mit

Benutzung von Fresnel's Gleichung für die Drehung von polarisierten Lichtstrahlen bei Brechung den Brechungsindex des Quecksilbers für die besonderen Strahlenlängen des angewandten Lichtes bestimmen.

Versuch 5: Man befestige an den beiden Seiten eines kleinen, totalreflektierenden Prismas mit einem Winkel von 45° zwei Streifen aus planparallelem Glas (sorgfältig ausgewählte Streifen von Deckgläschen sind dazu mit Vorteil verwendbar), sodaß die Enden der Glasstreifen 6 oder 8 mm über das Ende des Prismas herausragen. Dann bohre man ein Loch quer durch einen Metallzylinder und bringe ein Metallstäbchen in dasselbe. Die Innenseite des Metallzylinders wird mattschwarz lackiert. Hierauf befestige man die Hypotenusenebene des Prismas an diesem Stäbchen, sodaß die Prismenecke rechtwinkelig zu der Drehungsaxe des Stäbchens steht (Fig. 1). Wenn jetzt die Drehungsaxe parallel gestellt wird mit einer Hauptebene der Nicols, so kann man die zwei Glasplatten drehen, und in jeder Stellung ist der Einfallswinkel i für beide Platten der gleiche, während die Azimutwinkel A von entgegengesetztem Zeichen sind.

Fig. 1.



Das Ergebnis dieser Anordnung ist analog dem des Halbschattenapparates, nämlich dergestalt, daß stets in dem einen Quadranten der Drehungswinkel der durchgelassenen planparallelen Strahlen $+A°$, in dem anliegenden Quadranten dagegen $-A°$ ist. Wenn jetzt die empfindliche Gipsplatte zwischen die gekreuzten Nicols gebracht wird, so kann man die bei den vorhergehenden Versuchen beschriebenen Farbenerscheinungen deutlich wahrnehmen; durch Drehen des Prismas kann man alle Stufen zwischen der ungestörten empfindlichen Purpurfarbe bis Hellgrün in dem ersten Quadranten und gelb in dem zweiten erhalten. Dieser Versuch wirft klares Licht auf die Grundlage, auf der die in den Linsen von starken Objektiven beobachteten Interferenzerscheinungen beruhen.

Versuch 6: Da der Betrag der Drehung von gebrochenen oder reflekierten Lichtstrahlen an geneigten Oberflächen einer isotropen Substanz von der Differenz der Brechungindices zwischen der Substanz und dem umgebenden Medium abhängt, so läßt sich vermuten, daß bei Einführung von Glaskügelchen in eine Flüssigkeit von dem nämlichen Brechungsindex keinerlei Drehung stattfindet und daher auch keine Farbenerscheinungen zu beobachten sind. Das ist angenähert richtig, obgleich vielfach die Farbenerscheinungen weit deutlicher sind unter solchen Bedingungen, als man erwarten sollte, und deshalb drängt sich die Frage auf, was es mit dem Brechungsindex des Oberflächenhäutchens des Glaskügelchens für eine Bewandtnis hat. Ein solches Häutchen steht unter dem Einfluß von oberflächlichen Spannungskräften und ist daher einer andern Art von mechanischen Kräften ausgesetzt, als es die von der im Innern des Kügelchens herrschenden Spannung herrührenden sind. Es ist daher nur natürlich, daß sein Brechungsindex (Ausdruck des Einflusses des ursprünglichen Kräftesystems auf das Kräftesystem der Lichtstrahlen) nicht einheitlich ist. Um diesen Schluß noch weiterhin zu prüfen, wurde einerseits ein Gemisch von Alkohol und Äther und anderseits ein Gemisch von Wasser und Glyzerin hergestellt. Nun haben diese Gemische den gleichen Brechungsindex für *Na*-Licht, die gleiche Dichte und angenähert die gleiche Dispersion. Schüttelt man die beiden durcheinander, so bildet das Alkohol-Äther-Gemisch kleine Tropfen, die in der Wasser-Glyzerin-Mischung schwimmen und liefert folglich ein ausgezeichnetes System, um den Gedanken zu prüfen, daß der Brechungsindex des Oberflächenhäutchens verschieden ist von dem Brechungsindex im Innern der Tropfen. Obschon Versuche in dieser Richtung noch im Gange sind, läßt sich doch feststellen, daß die Tatsachen, die bisher sich daraus ergaben, nicht genügen, um bestimmte Feststellungen zu machen.

Die angeführten Versuche beweisen entscheidend, daß der anscheinend optisch positive Charakter für durchgelassene planparallele Lichtstrahlen und der optisch negative Charakter für reflektierte Strahlen, wenn er mittelst einer empfindlichen Gipsplatte festgestellt wird, seine Ursache hat in der Drehung der Schwingungsebene an den steil geneigten Oberflächen der isotropen Substanz. Beim Übergang von einer isotropen Substanz in eine zweite bleibt naturgemäß die Schwingungsrichtung in der gleichen Ebene, aber das Azimut der Schwingungsebene verändert sich (erleidet eine Drehung) wegen der Änderung der Richtung des Strahles (Wellennormale) bei der Brechung[1]).

Die Erscheinungen, die durch das Objektiv bei Einfügung der empfindlichen Gipsplatte gezeigt werden, können auch abgeleitet werden durch Berechnung aus Fresnel's Standardformeln. Der Drehungswinkel der Schwingungsebene für irgend einen planpolarisierten Strahl, der in eine ebene Oberfläche einer isotropen Substanz vom Brechungsindex n eindringt, und zwar unter einem Einfallswinkel i und einem Azimutwinkel E, ist gegeben durch die Gleichungen:

$$\sin i = n \cdot \sin r \qquad (1)$$

$$\cos B = \cos (i - r) \cdot \cos A. \qquad (2)$$

Für einen durch eine Platte gegangenen Strahl gilt Gleichung (1). Aber gewöhnliches weißes Licht besteht aus Licht von allen Wellenlängen des sichtbaren Spektrums, und der Drehungswinkel verändert sich etwas mit der Veränderung der Wellenlänge, aber das ist so unbedeutend, daß es für die vorliegenden Zwecke vernachlässigt werden kann. Hat man den Drehungswinkel B der Schwingungsebene gegeben, so löst sich das Problem praktisch auf in eine Bestimmung der Belichtungsstärke für die verschiedenen Teile des sichtbaren Spektrums für verschiedene relative Stellungen der empfindlichen Gipsplatte und des Analysators, indem die entstehende Farbe das Gesamtresultat der Verteilung der Farbenstärke über das ganze sichtbare Spektrum ist.

Zu diesem Zweck ist die Fresnelsche Standardgleichung von der Lichtstärke anwendbar:

$$I = \cos^2 \varphi + \sin 2 (\varphi - \vartheta) \sin 2 \vartheta \cdot \sin^2 \pi \frac{d(\gamma' - \alpha')}{\lambda} \qquad (2)$$

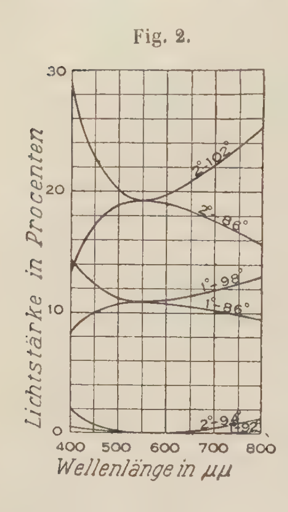
in der I die Belichtungsstärke in Prozent ist, φ der zwischen den zwei Nicols eingeschlossene Winkel, ϑ der Winkel, den die Schwingungsrichtung γ' der empfindlichen Farbplatte mit der Hauptebene des Analysators einschließt, d die Dicke der empfindlichen Quarzplatte, $\gamma' - \alpha'$ die Doppelbrechung der

---

1) Bezüglich einer ausführlichen Diskussion dieser Erscheinungen siehe Carnegie Inst. of Washington, Pub. 1911, **158**, 75—79.

empfindlichen Quarzfarbplatte für die bestimmte Wellenlänge λ des angewandten Lichtes. Die aus dieser Gleichung berechneten Werte der Stärke des durchgelassenen Lichtes für verschiedene Winkel φ und ϑ und Wellenlänge λ für eine Quarzplatte von 0,03 mm Dicke (Dicke für die empfindliche Farbe, wobei der Gangunterschied für $\lambda = 550\ \mu\mu$ gleich einer halben Wellenlänge ist und $\sin^2 \pi \dfrac{d(\gamma' - \alpha')}{\lambda} = 1$), parallel der Hauptaxe geschnitten, sind angegeben in der folgenden Tabelle und graphisch dargestellt in Fig. 2.

Fig. 2.



Dargestellt ist die Lichtstärke in Prozenten des durchgelassenen Lichtes für verschiedene Wellenlängen nach dem Passieren des Polarisators, der empfindlichen Quarzplatte (0,03 mm dick, parallel der Hauptaxe geschnitten und mit der Hauptebene des Polarisators einen Winkel ϑ einschließend) und des Analysators, dessen Hauptebene einen Winkel φ mit der des Polarisators einschließt.

λ in $\mu\mu$	$\gamma' - \alpha'$	Lichtstärke in % $\vartheta = +1^\circ$			Lichtstärke in % $\vartheta = +2^\circ$		
		$\varphi = 86^\circ$	92°	98°	$\varphi = 86^\circ$	94°	102°
	0,00						
400	954	8,56	0,48	14,23	13,70	1,91	28,71
450	936	10,06	0,18	12,14	17,29	0,70	22,80
500	925	10,75	0,04	11,17	18,95	0,15	20,07
550	917	10,93	0,00	10,93	19,37	0,00	19,37
600	909	10,81	0,03	11,10	19,08	0,10	19,86
650	902	10,52	0,08	11,50	18,39	0,33	20,99
700	898	10,17	0,15	11,99	19,55	0,58	22,37
750	894	9,79	0,23	12,51	16,65	0,92	23,85
800	892	9,63	0,30	13,02	15,79	1,21	25,27

Eine genaue Erklärung zu dieser Tabelle und Figur ist nicht notwendig. Für beide ist ersichtlich, daß für $\vartheta = +1^\circ$ die Stärke des durchgelassenen Lichtes nicht gleich bleibt durch das ganze sichtbare Spektrum hindurch für einen gegebenen Winkel φ zwischen den Nicols; für $\vartheta = +1^\circ$ und $\varphi = 86^\circ$ ist die Lichtstärke am größten im mittleren oder grünen Teil des Spektrums, etwa bei 550 $\mu\mu$, und die entstehende Farbe hat einen grünlichen Ton, während für $\vartheta = +1^\circ$ und $\varphi = 98^\circ$ die Lichtstärke für den mittleren Teil des Spektrums ein Minimum ist, und die entstehende Tönung ist Purpur. Ähnliche Beziehungen gelten für den Winkel $\vartheta = +2^\circ$. Für noch größere Winkel ϑ ist die Lichtstärke durch das ganze Spektrum hindurch so groß, daß die geringen Unterschiede in Prozenten der Licht-

stärke für verschiedene Wellenlängen nicht hinreichen, dem Farbton des gesamten durchgelassenen Lichtes ihren Charakter aufzuprägen. Nur wenn die mittlere Belichtungsstärke im ganzen Spektrum so schwach ist, daß sie sich der Grenze der Wahrnehmbarkeit und der Unterscheidungsmöglichkeit von Farben nähert, sind die Farbstärkenunterschiede am besten ausgeprägt.

Bilden wir bei Gleichung (2) den ersten und den zweiten Differentialquotienten nach φ, so ergibt sich für ein gegebenes ϑ die Lichtstärke als Minimum, wenn $\varphi = 90^\circ + \vartheta$. Das ist auch ersichtlich aus Fig. 2, in der die Beziehungen so klar ausgedrückt erscheinen, daß ihre Anwendung auf den Fall eines Systems von steil geneigten Linsenoberflächen in einem starken Objektiv keinerlei Schwierigkeit bietet, außer daß man einer langwierigen Berechnung bedarf beim Verfolgen eines jeden Strahles durch das Linsensystem. Eine solche Rechnung ist überdies unnötig, weil wir die angenäherten Neigungen der verschiedenen Linsenoberflächen für die verschiedenen Teile des Feldes kennen, die angenäherte Drehung der Schwingungsebene des durchgelassenen Lichtstrahles schätzen können und daher auf die entstehende Farbe schließen können. Das Ergebnis einer solchen Schätzung stimmt mit dem der Beobachtung gut überein. Es erscheint indessen unnötig, die Einzelheiten dieses Teiles der Lösung des Problems anzugeben, da keine neuen Prinzipien verwendet werden und man das Endergebnis auf einmal folgern kann durch Analogie aus den schon gegebenen Resultaten.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, daß bei schwach doppeltbrechenden Mineralien die Farbenerscheinungen, die in dem Objektiv allein durch Einführung der empfindlichen Gipsplatte entstehen, leicht in größerem oder kleinerem Maße die zu der in Beobachtung stehenden Mineralplatte gehörigen Interferenzfarben schwächer oder ungewiß machen; besonders sollte man in solchen Fällen darauf sehen, durch andere Methoden eine Bestimmung zu erhalten, aus der sich der optische Charakter des betreffenden Minerals bestimmen läßt.

Es ist also offenbar, daß die Drehung der Schwingungsebene von durchgelassenen Lichtstrahlen durch das Linsensystem eine Wirkung auf die Messung des optischen Axenwinkels einer Krystallplatte hat, aber diese Einwirkung ist gewöhnlich nicht genügend groß, um auf die Genauigkeit der erhaltenen Ergebnisse ernstlich störend einzuwirken, welche im besten Fall nicht von sehr großer Genauigkeit sind, da eine Anzahl von Faktoren hereinspielen, die sich auf dieses Problem beziehen und über die der Beobachter nur geringe Kontrolle hat[1]). Diese wurden von dem Verf. an anderer Stelle diskutiert und brauchen hier nicht wiederholt zu werden. Es

1) Carnegie Inst. of Washington, Pub. 1911, **158**, 147—200.

ist genügend, festzustellen, daß das zwischen gekreuzten Nicols in starken Objektiven beobachtete schwache einaxige Interferenzkreuz unvermeidlich ist und auch der scheinbar optisch positive Charakter der Interferenzfigur, wenn man nach der gewöhnlichen Art prüft durch Einfügung einer empfindlichen Gipsplatte entweder über dem Objektiv oder unterhalb des Kondensors.

Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington,
Washington, D. C.

VII. Über die Krystallform der Phenylglyzerinsäure $C_6H_5\ C(OH)H\ C(OH)H\ COOH$ (Smp. 141° C.) und ihrer aktiven Komponenten.

Von

V. M. Goldschmidt in Kristiania.

(Mit 4 Textfiguren.)

Im Herbst 1914 übersandte mir Herr Prof. Dr. C. N. Riiber (Trondhjem) Präparate der Phenylglyzerinsäure (Smp. 141° C.) und ihrer aktiven Komponenten zur krystallographischen Untersuchung. Über die Spaltung der inaktiven Phenylglyzerinsäure berichtet Prof. Riiber in den Berichten d. D. chem. Ges. 1915, 48, 823. Die Messung der Krystalle ergab eine ganz auffällige Übereinstimmung zwischen der inaktiven Säure und ihren beiden aktiven Komponenten.

Es erschien mir deshalb von Interesse, den Fall möglichst eingehend krystallographisch zu untersuchen, da die Frage nach den krystallographischen Beziehungen aktiver und echter racemischer Verbindungen noch ungelöst ist.

Meine Untersuchungen, bei denen ich von Frl. cand. min. M. Johnson bestens assistiert wurde, ergaben folgendes Resultat:

Die optisch aktiven Komponenten der bei 141° schmelzenden Phenylglyzerinsäure krystallisieren in der sphenoidischen Klasse des monoklinen Systems, beide mit gleichen Winkeln, aber enantiomorphen Formen.

Die sogenannte racemische Säure erwies sich als regelmäßige mikroskopische Verwachsung der beiden aktiven Verbindungen. Die Krystalle entsprechen in den Winkeln, der Spaltbarkeit und dem Habitus genau den beiden Einzelverbindungen, nur treten keine der Hemimorphie entsprechenden Flächenverteilungen auf, die Krystalle gehören somit scheinbar zur monoklin-prismatischen Symmetrieklasse. An Ätzfiguren kann der Aufbau der scheinbar homogenen inaktiven Krystalle aus aktiven Einzelteilen erkannt werden. Die optische Orientierung und der Winkel der optischen

Axen sind gleich bei den aktiven und den scheinbar racemischen Krystallen. Ebenso ist die Dichte der scheinbar racemischen Krystalle sehr genau gleich derjenigen der aktiven Komponenten. Aus gewissen Lösungsmitteln werden die beiden aktiven Komponenten nebeneinander in makroskopisch isolierbaren Krystallen ausgeschieden.

Der Schmelzpunkt der aktiven Krystalle und des scheinbar racemischen Körpers sind stark verschieden; erstere schmelzen bei 164°—165° C., letzterer bei 141° C. Der niedrige Schmelzpunkt des scheinbar racemischen Körpers ist der eutektische Punkt auf der Schmelzpunktskurve der beiden aktiven Komponenten, der natürlich bei je 50% der beiden Einzelverbindungen liegen muß.

Krystalle aus inaktiven Lösungen optischer Antipoden werden gewöhnlich in drei verschiedene Gruppen eingeteilt:

1. Mechanisch trennbare Konglomerate rechter und linker Krystalle.

2. Pseudoracemische Krystalle, bestehend aus submikroskopischen Teilen rechter und linker Substanz; die pseudoracemischen Krystalle zeigen in ihrer Form große Ähnlichkeit mit den entsprechenden aktiven Krystallen.

3. Echte racemische Krystalle, also Krystalle einer chemischen Verbindung der beiden Antipoden.

Der Fall der Phenylglyzerinsäure (Smp. 141° C.) liegt gewissermaßen zwischen dem ersten und zweiten Typus. Jeder Krystall der sogenannt racemischen Verbindung ist in Wirklichkeit ein zusammengesetztes Gebilde, bestehend aus gleichen Teilen Rechts- und Linkssäure. Die parallele Verwachsung der beiden Antipoden ist jedoch keine submikroskopische.

Zur krystallographischen Untersuchung gebrauchte ich das von mir in dieser Zeitschr. 1912, **51**, S. 28 beschriebene Goniometer, mit welchem außer den Flächenwinkeln auch die Zonenwinkel direkt gemessen wurden.

Die aktiven Einzelverbindungen.

Schmelzpunkt 164°—165°.

Spez. Gewicht (bestimmt nach der Schwebemethode) 1,451, gleich für rechte und linke Krystalle.

Symmetrieklasse monoklin-sphenoidisch.

$$a:b:c = 2{,}1875:1:2{,}0794, \quad \beta = 93^\circ\,53',$$

bestimmt an Krystallen aus wässeriger Lösung (Krystallisationstemperatur 15°—17° C.).

Folgende Formen treten auf (bezogen auf die rechtsdrehende Verbindung):

Häufig $a\{100\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $\iota\{1\bar{1}2\}$, $s\{102\}$, $\sigma\{\bar{1}02\}$, davon die sechs ersten vorherrschend, selten sind $i\{112\}$, $x\{2\bar{1}2\}$, $y\{\bar{3}\bar{1}2\}$, unsicher $\lambda\{2\bar{1}0\}$.

Die Krystalle sind tafelig nach $a\{100\}$, oft etwas nach der Kante $a:r$ verlängert. Die Krystalle der Rechts- und Linksverbindung verhalten sich wie Bild und Spiegelbild. Fig. 1 stellt einen Krystall der Rechtssäure vor, Fig. 2 einen der Linkssäure. Die Winkelmessungen ergaben an 10 Krystallen der Rechtssäure, 11 der Linkssäure:

	Rechtssäure			Linkssäure			Mittel[1]	Berechnet
	n	Grenzen	Mittel	n	Grenzen	Mittel		
(100):(110)	29	64°40′— 65°54′	65°21′	35	64°31′— 65°51′	65°25′	65°23′*	—
(100):$(1\bar{1}2)$	9	69 10 — 69 37	69 23	13	69 2 — 69 41	69 25	69 24 *	—
[001]:$[02\bar{1}]$	9	43 52 — 44 23	44 9	11	44 0 — 44 26	44 11	44 10 *	—
(100):(101)	8	44 39 — 45 7	44 50	10	44 30 — 44 52	44 42	44 46	44°41′
(100):(102)	5	61 47 — 62 5	61 54	1	61 43	61 43	61 52	61 39
(100):(001)	9	85 48 — 86 39	86 15	1	86 11	86 11	86 14	86 7
(100):$(\bar{1}02)$	5	111 37 —113 2	112 19	2	111 56 —112 2	111 59	112 13	112 0
(100):(112)	1	69 25	69 25	—	—	—	69 25	69 24
(100):$(2\bar{1}2)$	—	—	—	1	54 9 ca.	54 9	54 9	54 50
(100):$(\bar{3}\bar{1}2)$	—	—	—	1	46 26	46 26	46 26	46 38
(100):$(2\bar{1}0)$	1	49 34 ca.	49 34	1	46 32 ca.	46 32	47 3	47 30
[001]:$[0\bar{1}0]$	8	89 41 — 90 11	89 52	9	89 47 — 90 22	90 6	89 59	90 0

Spaltbarkeit parallel $a\{100\}$ gut, nach $c\{001\}$ wenig vollkommen, parallel $m\{110\}$ undeutlich.

Fig. 1.

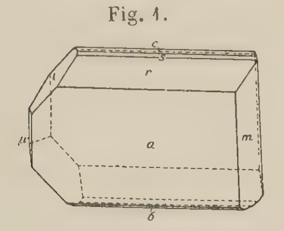
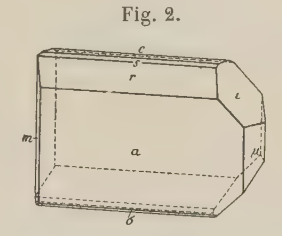
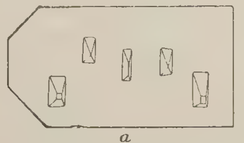


Fig. 2.

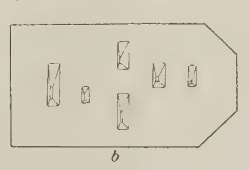


Mittelst Äthylalkohol erhält man auf der Fläche $a\{100\}$ vortreffliche Ätzfiguren, welche die Enantiomorphie der beiden Krystallarten deutlich erkennen lassen. Fig. 3 a zeigt die Ätzfiguren der Rechtssäure, Fig. 3 b diejenigen der Linkssäure.

Fig. 3.



a



b

---

1) Das Mittel wurde aus den Mittelwerten rechter und linker Krystalle berechnet, wobei jedem Einzelmittel ein Gewicht proportional n (der Anzahl gemessener Kanten) gegeben wurde.

Neben den hier beschriebenen Einzelkrystallen finden sich (viel seltener) Zwillinge nach $a\{100\}$, Verwachsungsebene ebenfalls a.

Die Krystalle sind sehr stark doppelbrechend. Die nach $a\{100\}$ dünntafeligen Krystalle zeigen zwischen gekreuzten Nikols Auslöschung parallel den Kanten $a:d$ und $a:m$. In konvergentem Licht erblickt man das Interferenzbild eines zweiaxigen Körpers, getroffen zwischen einer optischen Axe und der zweiten, negativen Bisectrix. Sowohl die Axe wie die Bisectrix liegen (bei Beobachtung in Luft) ein wenig außerhalb eines Gesichtsfeldes von 100° Durchmesser. Ebene der optischen Axen ist (010). Beide Axen zeigen starke Dispersion $v > \varrho$ um die erste positive Mittellinie. Eine angenäherte Messung des Axenwinkels ergab $2E = 19°$.

Zwillinge nach $a\{100\}$ sind in konvergentem Licht leicht an der gestörten Interferenzfigur zu erkennen.

Die sogenannte racemische Phenylglyzerinsäure (zusammengesetzte Krystalle, bestehend aus gleichen Teilen Rechts- und Linkssäure)[1].

Schmelzpunkt 141°.

Spezifisches Gewicht 1,451.

Symmetrieklasse scheinbar monoklin prismatisch.

Axenverhältnis gleich demjenigen der aktiven Einzelverbindungen, wie die unten angeführten Winkelmessungen zeigen.

Krystalle aus wässeriger Lösung (Krystallisationstemperatur 15°—17° C.) erinnern schon in ihrem Habitus vollständig an die Krystalle der Rechts- und Linkssäure, nur fehlen die Flächen ι, i, y und x, an welchen man sonst rechte und linke Krystalle erkennen kann.

Folgende Flächen wurden beobachtet: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $d\{101\}$, $s\{102\}$, $\sigma\{10\bar{2}\}$, $m\{110\}$, $l\{210\}$.

An zwölf Krystallen erhielt ich die folgenden Winkelwerte (zum Vergleich sind die entsprechenden Winkel der aktiven Komponenten angeführt):

	n	Grenzen	Mittel	Berechnet für die aktiven Komponenten
(100):(110)	20	65° 4′— 65°47′	65°23′	65°23′
(100):(101)	12	44 44 — 45 2	44 50	44 41
(100):(102)	6	61 48 — 61 58	61 53	61 39
(100):(001)	8	85 53 — 86 18	86 9	86 7
(100):($\bar{1}$02)	2	109 ca. —115 ca.	112 0	112 0
(100):(210)	3	47 4 — 47 47	47 32	47 30

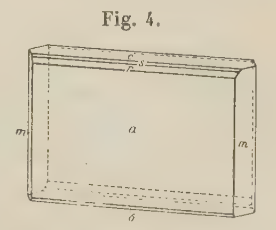
Spaltbarkeit gut parallel $a\{100\}$, wenig vollkommen parallel $c\{001\}$, undeutlich parallel $m\{110\}$.

1) Vergleiche auch Haushofer, diese Zeitschr. 1884, 8, 389.

In Fig. 4 ist ein Bild der Krystalle gegeben, mitunter sind die Krystalle recht ausgeprägt nach der Kante $a:r$ oder der Kante $a:m$ verlängert.

Einzelkrystalle, wie der auf Fig. 4 dargestellte, sind bei der Krystallisation bei niedriger Temperatur aus wässeriger Lösung verhältnismäßig selten, viel häufiger sind Zwillinge nach der Fläche $a\{100\}$. Je zwei der dünntafeligen Krystalle sind, in Zwillingsstellung nach a, mit a auch als Verwachsungsfläche vereinigt.

Fig. 4.



Eine Untersuchung nach der Ätzmethode ergab, daß auch die scheinbar einfachen Krystalle zusammengesetzter Natur sein müssen, bestehend aus Teilen rechter und linker aktiver Substanz, etwa vergleichbar den bekannten brasilianischen Zwillingen rechter und linker Quarzkrystalle. Die Ätzfiguren mit Alkohol auf der Fläche $a\{100\}$ entsprechen nämlich genau den unsymmetrischen Ätzfiguren der aktiven Krystalle (Fig. 3a oder b). Auf einer a-Fläche der scheinbar racemischen Krystalle treten nur linke oder nur rechte Ätzfiguren auf. Die abwechselnden Lamellen rechter und linker Substanz müssen demnach parallel der Fläche a angeordnet sein. Mitunter ermöglicht stufenförmiger Bau am Rande der Krystalle den Vergleich von Ätzfiguren verschiedener Schichten. Man erkennt dann, daß in demselben Krystall Schichten mit rechten Ätzfiguren und solche mit linken enthalten sind. Eine optische Prüfung ergab dasselbe Resultat, wie bei den Krystallen der aktiven Einzelkomponenten. Doppelbrechung sehr stark, Ebene der optischen Axen ist $\{010\}$, durch $a\{100\}$ erblickt man in konvergentem Licht ein Interferenzbild zwischen einer optischen Axe und der zweiten negativen Bisectrix. Beide Axen zeigen starke Dispersion $v > \varrho$ um die erste positive Mittellinie. Eine angenäherte Messung ergab $2E = 18^{\circ}$. Die Zwillingsbildung nach $a\{100\}$ zeigt sich natürlich auch bei diesen Krystallen in gestörten Interferenzbildern.

Die parallele Verwachsung rechter und linker Krystalle äußert sich nicht in den Eigenschaften der gewöhnlichen Doppelbrechung, muß aber in dem Verhalten der Krystall-Zirkularpolarisation (das nicht untersucht wurde) erkennbar sein.

Die Untersuchung der sogenannt racemischen Krystalle ergab somit als Resultat, daß der inaktive Körper nicht racemisch ist, sondern daß seine Krystalle eine Verwachsung rechter und linker Krystallteile zu einem scheinbar homogenen Individuum darstellen. Die einzige Eigenschaft (abgesehen von dem Drehungsvermögen), wodurch sich die sogenannt racemische Phenylglyzerinsäure von ihren aktiven Komponenten unterscheidet, ist der Schmelzpunkt, welcher um etwa 20° tiefer liegt.

Für einen solchen Unterschied der Schmelzpunkte kämen zwei verschiedene Ursachen in Betracht.

Erstens wäre es möglich, daß sich die scheinbar racemischen Komplexkrystalle vor dem Schmelzen in eine wirklich racemische Verbindung umwandeln, deren Schmelzpunkt dann bestimmt wird. Eine solche Umwandlung würde sich als enantiotroper Umwandlungspunkt der Krystalle nachweisen lassen.

Versuche ergaben kein Anzeichen einer solchen Umwandlung; im Heizmikroskop konnte niemals eine Zustandsänderung der scheinbar racemischen Krystalle vor dem Erreichen der Schmelztemperatur beobachtet werden[1]. Aus der Schmelze scheidet sich beim Abkühlen dieselbe Krystallart ab, die auch bei gewöhnlicher Temperatur stabil ist.

Zur weiteren Prüfung der Frage, ob etwa verschiedene inaktive Krystallarten der Phenylglyzerinsäure (Smp. 141°) existieren, hat Herr Prof. Dr. C. N. Riiber einige weitere Krystallisationen aus inaktiver Lösung hergestellt.

Krystalle aus wässeriger Lösung (Krystallisationstemperatur 60° C.) erwiesen sich als völlig übereinstimmend mit den oben beschriebenen scheinbar inaktiven Krystallen, nur war die Zwillingsbildung nach $a\{100\}$ viel seltener. Mitunter, nicht häufig, beobachtet man an den mikroskopischen Krystallen eine einzelne Fläche von $i\{112\}$.

Krystalle eines Präparats, das aus »synthetischer« Zimmtsäure hergestellt war, krystallisiert aus wässeriger Lösung bei 15°—17° C., erwiesen sich als identisch mit dem vorigen.

Krystalle aus Äther (Krystallisationstemperatur 17°—19° C.) entsprachen ganz der Fig. 4, i-Flächen wurden nicht beobachtet, Zwillinge nach a sind nicht häufig.

Krystalle, die bei derselben Temperatur aus Methylal erhalten wurden, erwiesen sich als völlig übereinstimmend mit den vorigen.

Ein Präparat, das aus einer Mischung von Methylal und Benzol bei 15°—17° C. krystallisiert war, erwies sich bemerkenswert dadurch, daß neben den üblichen Komplexkrystallen (entsprechend Fig. 4) auch zahlreiche Einzelkrystalle rechter und linker Säure vorkamen. Diese zeigten die Form der Fig. 1 und 2; die Zugehörigkeit zur rechten oder linken Komponente ergab sich leicht aus der Orientierung der ι-Flächen, kombiniert mit der optischen Orientierung. Die aktive Natur dieser Krystalle zeigte sich auch darin, daß Krystalle mit dem Schmelzpunkt 165° C. ausgelesen werden konnten.

Diese Krystallisation zeigt somit deutlich, daß die inaktive, bei 141° C. schmelzende Phenylglyzerinsäure keine racemische Verbindung ist, sondern ein Gemenge von je 50% der beiden Komponenten, die in der Regel, aber keineswegs immer, zusammengesetzte Krystalle bilden.

Endlich sei noch eine Krystallisation erwähnt, deren Ausgangsmaterial eine wässerige Lösung von 50% Rechtskrystallen, 50% Linkskrystallen

1) Bei Überschreiten der Schmelztemperatur tritt leicht Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

war, Krystallisationstemperatur 15°—17° C. Die Krystalle waren Zwillinge nach $a\{100\}$, sie zeigten die Flächen $a\{100\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $s\{102\}$, $i\{112\}$. Die Flächen i traten immer nur mit je zwei parallelen Flächen auf, also zum Beispiel vorn links oben und hinten rechts unten. Öfters sind die nach a tafelförmigen Krystalle stark nach der Kante $a:i$ gestreckt.

Alle diese Krystallisationen mit Variation des Ausgangsmaterials, des Lösungsmittels und der Temperatur führten somit zu keiner neuen Krystallart, die etwa der wirklich racemischen Säure entsprechen könnte.

Die obenerwähnte Erklärungsmöglichkeit des tiefen Schmelzpunkts als des Schmelzpunkts einer neuen, wirklich racemischen Krystallart erscheint demnach sehr unwahrscheinlich.

Der tiefe Schmelzpunkt der scheinbar racemischen Komplexkrystalle kann aber auf eine zweite Art begründet werden und zwar durch gegenseitige Schmelzpunkterniedrigung der beiden Antipoden.

Studieren wir die Darlegungen von H. W. Bakhuis-Roozeboom[1]) und J. H. Adriani[2]), so ergibt sich folgendes für unseren Fall:

Die Schmelzpunktkurve eines Systems optischer Antipoden, dem sowohl ein echter Racemkörper, wie echte Mischkrystalle (mit molekulärer Durchdringung) fehlen, muß ein Temperaturminimum bei gleichem Gehalt beider Antipoden besitzen. Der niedrige Schmelzpunkt unserer Komplexkrystalle ist somit nicht nur möglich, sondern ergibt sich mit Notwendigkeit aus der Natur der auftretenden Phasen.

Ein Versuch von Prof. C. N. Riiber ergab, daß ein mechanisches Gemenge gleicher Teile Rechts- und Linkskrystalle bei derselben Temperatur schmilzt, wie die inaktive Säure.

Es erschien mir von Interesse, die Schmelzkurve des Systems wenigstens in erster Annäherung zu bestimmen. Da mir nur sehr wenig Substanz zur Verfügung stand, konnte das Schmelzen der feinverriebenen Mischungen nur in kleinen Schmelzkapillaren beobachtet werden. Sehr erschwerend bei der Schmelzpunktbestimmung wirkt die leichte Zersetzlichkeit der Phenylglyzerinsäure, die sich in Gasentwicklung, oft schon während des Schmelzvorgangs äußert. Die erhaltenen Zahlen können deshalb keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, sondern sollen nur über den Habitus der Schmelzkurve Aufschluß geben.

Die Mischung von je 50% hat einen einheitlichen Schmelzpunkt, ebenso die reine Rechts- oder Linkssäure. Mischungen in anderen Mengenverhältnissen beginnen bei 141° zu schmelzen, in der folgenden Tabelle wird diejenige Temperatur aufgeführt, bei welcher der letzte Rest fester Substanz schmilzt. Jede Bestimmung wurde an zwei verschiedenen Proben ausgeführt.

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 1899, **28**, 494. Ausz. diese Zeitschr. **35**, 376.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. 1900, **33**, 453. Ausz. diese Zeitschr. **36**, 619.

100%	Rechts	0%	Links	164—165°
90 »	»	10 »	»	158—161
80 »	»	20 »	»	155
70 »	»	30 »	»	147
60 »	»	40 »	»	143
55 »	»	45 »	»	142
50 »	»	50 »	»	141

Der Verlauf der Schmelzkurve bestätigt die Annahme, daß die inaktive, bei 141° schmelzende Phenylglyzerinsäure keine racemische Verbindung ist, sondern nur eine Parallelverwachsung rechter und linker Säure zu makroskopisch, scheinbar homogenen Krystallen.

Wie mir Herr Prof. Riiber brieflich mitteilte, hat er inzwischen eine sehr genaue Bestimmung der Schmelzkurve ausgeführt. Mit seiner gütigen Erlaubnis bringe ich im folgenden die von ihm gefundenen Zahlen:

100 %	Rechts	0 %	Links	164°
87,5 »	»	12,5 »	»	156
75 »	»	25 »	»	150
62,5 »	»	37,5 »	»	145
55 »	»	45 »	»	142,5
52,5 »	»	47,5 »	»	141,75
50 »	»	50 »	»	141°

Die Mischungen wurden aus reiner Rechtssäure und sogenannt racemischer Säure dargestellt. In allen Proben, außer den reinen Antipoden, beginnt das Schmelzen bei 141°. Diese Zahlen bestätigen vollständig den von mir gefundenen Charakter der Schmelzkurve.

Eine weitere Bestätigung unseres Resultats über die Natur der inaktiven Säure wurde von Prof. Riiber durch Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse gewonnen. Er fand, daß eine gesättigte Lösung der inaktiven Säure auch für jede der aktiven Komponenten vollständig gesättigt ist, daß also die inaktive Säure kein echter Racemkörper sein kann.

Bezüglich der Klassifikation inaktiver Krystallisationen möchte ich hier noch eine allgemeine Bemerkung zufügen. Man unterscheidet

1. Echte racemische Verbindungen.
2. Pseudoracemische Krystalle.
3. Mechanisch trennbare Konglomerate.

Der Fall 2, die pseudoracemischen Krystalle, wird von verschiedenen Verfassern (Bakhuis Roozeboom[1]), v. Groth[2])) in verschiedener Weise

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie, 1899, **28**, 494. Ausz. diese Zeitschr. **35**, 376.

[2]) Einleitung in die chemische Krystallographie, Leipzig 1904, 72—78.

definiert. Bakhuis Roozeboom betrachtet sie als isomorphe Mischungen beider Komponenten, die aktiven Einzelteile sollen von molekularen Dimensionen sein; v. Groth hält sie für lamellare Verwachsungen rechter und linker Teile, deren Größe nur als submikroskopisch bezeichnet wird.

In krystallographischer Beziehung würden sich beide Arten pseudoracemischer Körper nicht unterscheiden lassen, dagegen leicht in thermodynamischer, indem echte isomorphe Mischungen eine kontinuierliche Schmelzkurve zwischen beiden Antipoden zeigen; lamellare Verwachsungen, selbst wenn sie submikroskopisch sind, müssen die charakteristische Schmelzkurve der Konglomerate aufweisen, also ein scharfes Minimum bei gleichen Teilen beider Antipoden besitzen.

Da es bei lamellaren Verwachsungen von einer zufälligen Grenze der optischen Hilfsmittel abhängt, ob die Lamellen mikroskopisch oder submikroskopisch genannt werden können, erscheint mir folgende Einteilung scheinbar racemischer Krystalle zweckmäßig.

A. Pseudoracemische Mischkrystalle = isomorphe Mischungen gleicher Mengen rechter und linker Substanz; die Schmelzpunktkurve verläuft kontinuierlich (Pseudoracemie-Bakhuis Roozeboom), Beispiel: Campheroxim, kubische Krystallart (J. H. Adriani[1])).

B. Pseudoracemische Konglomerate = lamellare Verwachsungen gleicher Mengen rechter und linker Substanz zu einem scheinbar homogenen Krystall, gleichgültig ob die Lamellen makroskopisch, mikroskopisch oder submikroskopisch sind; sie können an der Schmelzpunktkurve vom Konglomerattypus erkannt werden und sind thermodynamisch identisch mit den Konglomeraten (diese Gruppe B enthält neben anderem die Pseudoracemie v. Groth).

In diesem Sinne sind die Krystalle der inaktiven Phenylglyzerinsäure (Smp. 141°) den pseudoracemischen Konglomeraten zuzuzählen.

Für die freundliche Überlassung des interessanten Materials und für die Darstellung zahlreicher Krystallisationen sage ich Herrn Prof. C. N. Riiber meinen aufrichtigsten Dank.

Kristiania, 4. Januar 1915.

---

1) l. c. 468—470; siehe auch Denselben, Zeitschr. f. phys. Chemie 1901, **36**, 169, sowie Pope, diese Zeitschr. 1899, **31**, 126.

VIII. Bemerkungen über die chemische Zusammensetzung einiger Mineralien.

Von

F. Zambonini in Turin[1]).

(Hierzu Tafel IV.)

In den letzten Jahren habe ich mich, teils auf Grund eigener Versuche, teils unter Benutzung der von anderen Fachgenossen veröffentlichten Untersuchungen, mit der chemischen Konstitution verschiedener natürlicher Silikate beschäftigt. Die von mir erhaltenen Resultate hoffe ich in einer Reihe von sukzessiven Abhandlungen bekannt zu machen, und ich beginne heute mit einigen Bemerkungen über die Nephelingruppe und die Pyroxene, welche dreiwertige Elemente enthalten. Es handelt sich um schon seit langer Zeit ausgeführte Studien: die Verspätung in der Veröffentlichung war aber von Nutzen, weil es mir jetzt möglich ist, der Darlegung meiner Ansichten die Diskussion jener hinzuzufügen, welche die Herren Thugutt und Boeke vor einigen Monaten geäußert haben.

Nephelingruppe.

Vor kurzem hat St. J. Thugutt[2]) eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher er die verschiedenen, bis jetzt geäußerten Hypothesen über die chemische Konstitution des Nephelins diskutiert. Auf Grund seiner Diskussion kommt Thugutt zum Schluß, daß es in der Natur einen einzigen primären und normalen Nephelin gibt, welcher der Formel

$$8Na_2Al_2Si_3O_{10}.4Na_2Al_2O_4.3K_2Al_2Si_3O_{10}$$

entsprechen soll. Alle anderen Nepheline wären nur Mischungen vom normalen Nephelin mit seinen Zersetzungsprodukten.

---

1) Diese Arbeit wurde in der Sitzung vom 20. Juni 1914 der k. Akademie der Wissenschaften zu Neapel vorgelegt.

2) Sur les formules de la constitution de la nephéline. Compte rend. de la Société des Sciences de Varsovie 1913, 849.

In den letzten Jahren habe ich mich wiederholt mit der Konstitution des Nephelins und der ihm nahestehenden Mineralien beschäftigt[1]): ich erlaube mir daher die Gründe zu erwähnen, welche, wie mir scheint, zweifellos beweisen, daß das Resultat Thugutt's unhaltbar ist: ich glaube, daß Herr Thugutt selbst es wahrscheinlich modifiziert hätte, wenn meine diesbezüglichen Arbeiten ihm bekannt gewesen wären.

Die Fundamentalhypothese Thugutt's, daß die bis jetzt analysierten Nepheline nur Mischungen eines ursprünglichen Minerals mit seinen Zersetzungsprodukten darstellen, ist nach meiner Ansicht ganz unhaltbar. Ich kann zugestehen, daß einige unter den älteren Analysen an nicht ganz reinem oder sogar in Umwandlung begriffenem Material ausgeführt worden sind, aber das ist mit Sicherheit für die meisten der Analysen Morozewicz's und für jene, welche F. Stella Starrabba unter meiner Leitung ausführte, ausgeschlossen. Morozewicz hat die von ihm analysierten Nepheline sorgfältig mikroskopisch untersucht: die von mir in der Appendix zur vesuvischen Mineralogie beschriebenen Nepheline wurden ebenfalls einer sorgfältigen mikroskopischen Prüfung unterworfen: sie waren alle vollkommen frisch, und es war nicht möglich, in den Dünnschliffen irgend eine Spur von Zersetzungsprodukten zu entdecken. Es ist daher unmöglich, jene Nepheline als Mischungen von einem ursprünglichen Mineral mit seinen Zersetzungsprodukten zu betrachten.

Nicht mehr haltbar ist die weitere Hypothese Thugutt's, daß zahlreiche Nepheline und insbesondere jene, welche Morozewicz als basische Glieder der Reihe bezeichnete, sekundäre Nepheline hydrothermalen Ursprungs wären. Ich will über die Vorkommen, welche mir nicht persönlich gut bekannt sind, nichts sagen, aber es ist absolut sicher, daß die Ansichten Thugutt's keine Anwendung auf die Nepheline des Monte Somma finden können, welche in den Blöcken von Sanidiniten, nephelinführenden Mikrosyeniten usw. vorkommen, weil es sich um Gesteinstypen handelt, welche mit hydrothermalen Bildungen gar nichts zu tun haben. Noch weniger kann man einen solchen Ursprung für den Pseudonephelin annehmen, welcher die Drusenwände der Leucitite der Umgegend Roms bekleidet, weil es sich um ein Mineral handelt, welches sich durch Autopneumatolyse, wie die Mineralien der Lava della Scala bei Portici, gebildet hat.

Mit den erwähnten Tatsachen glaube ich genügend bewiesen zu haben, daß es ganz willkürlich ist, wie es Thugutt tut, als ursprüngliche und

---

1) F. Zambonini, Contributo allo studio dei silicati idrati. Atti R. Accad. delle Scienze Fis. e Mat. di Napoli 1908 (2a), **14**, No. 1, 48. Ref. diese Zeitschr. **49**, 73.

Derselbe, Sulla vera natura della pseudonefelina di Capo di Bove. Rendiconti derselben Akad. Sitzung vom 9. April 1910. Ref. diese Zeitschr. **52**, 313.

Derselbe, Mineralogia vesuviana 1910, 200 u. f.

Derselbe, Appendice alla Mineralogia vesuviana 1912, 21—39. Ausz. erscheint im nächsten Hefte dieser Zeitschrift.

unzersetzte Nepheline nur jene zu betrachten, welche der von Thugutt für den Nephelin vorgeschlagenen Formel gehorchen, während alle anderen vorläufig zu vernachlässigen wären. Die meisten Analysen der wasserhellen, farblosen, frischen Nepheline führen zu Molekularverhältnissen, welche mit der Thugutt'schen Formel nicht übereinstimmen: es ist daher offenbar, daß diese Formel die chemische Zusammensetzung des Nephelins nicht darstellen kann. In der Tat behauptet Thugutt, daß das Verhältnis $Na:K$ im Nephelin konstant sein müsse. Nun ist dies keineswegs der Fall, weil jenes Verhältnis nicht unwesentliche, wenn auch häufig nicht große Schwankungen zeigt: es genügt, an den Pseudonephelin vom Capo di Bove zu denken, welcher 10,06 % K_2O enthält, um sich zu überzeugen, daß man von einem konstanten Verhältnis $Na:K$ im Nephelin nicht sprechen kann. In der sehr verwandten Davyn-Mikrosommitgruppe gibt es Glieder, welche, wie der von mir beschriebene Natrodavyn, kein Kalium enthalten; bei anderen Gliedern herrscht dagegen das Kalium über das Natrium vor.

Es ist daher zweifellos, daß der Nephelin eine feste Lösung verschiedener Verbindungen darstellt. Es ist ein Verdienst Morozewicz's[1]), endgültig festgestellt zu haben, daß der Nephelin eine wechselnde Zusammensetzung besitzt: wir verdanken ihm auch sehr genaue Analysen von hohem wissenschaftlichen Wert.

Was das Kalium betrifft, so meint Thugutt, daß es im Nephelin als $K_2Al_2Si_3O_{10}$ enthalten ist: Morozewicz nahm zwei Kaliumverbindungen im Nephelin, nämlich $K_2Al_2Si_3O_{10}$ und $K_2Al_2Si_{2,5}O_9$, an. Schon 1908 habe ich bewiesen, was Thugutt unbekannt geblieben ist, daß das K im Nephelin als Kaliophilit $KAlSiO_4$ (oder $K_2Al_2Si_2O_8$) anwesend ist, und später habe ich gezeigt, daß der Kaliophilit mit dem Nephelin homöomorph ist und daß beide zu derselben Klasse des hexagonalen Krystallsystems gehören: die erneute Untersuchung des Pseudonephelins, welcher der Formel $(Na,K)AlSiO_4$ entspricht, stellte fest, daß die beiden Silikate $NaAlSiO_4$ und $KAlSiO_4$ Mischkrystalle innerhalb weiter Grenzen bilden können, auch wenn der SiO_2-Überschuß fehlt, welcher dem Nephelin eigen ist. Später wurde im Nephelin die Anwesenheit der Verbindung $KAlSiO_4$ von den meisten Forschern angenommen, aber es ist sicher, daß die Beziehungen zwischen Nephelin und Kaliophilit mit Sicherheit erst nach meinen Arbeiten bekannt wurden, welche das Axenverhältnis und die Symmetrie des Kaliophilit, sowie die wahre Natur des Pseudonephelins festgestellt hatten.

Weil der Pseudonephelin $(Na, K)AlSiO_4$ zu derselben Klasse wie Nephelin gehört und dieselben Winkel besitzt, so ist es klar, daß der Nephelin nur eine isomorphe Mischung von $NaAlSiO_4$ und $KAlSiO_4$ mit einem an SiO_2

1) Über die chemische Zusammensetzung des Nephelins. Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1907, 598. Ausz. diese Zeitschr. 48, 520.

reicheren *Na*-Alumosilikat sein kann. Zu demselben Schluß kamen später auch die anderen Forscher, welche sich mit der Zusammensetzung des Nephelins beschäftigt haben. Die Abweichung besteht jetzt nur in der Formel des kieselsäurereicheren Alumosilikats. Auf Grund der Versuche Thugutt's, welcher aus Nephelin mit überhitztem Wasser Natrolith erhielt, welcher ein häufiges Umwandlungsprodukt des Nephelins ist, habe ich provisorisch für das in Frage stehende Silikat die Formel $Na_2Al_2Si_3O_{10}$ angenommen; Schaller[1]) hat die Albitformel $NaAlSi_3O_8$ vorgezogen, während Wallace[2]), Foote und Bradley[3]) usw. die Hypothese einer festen Lösung von $NaAlSiO_4$ und SiO_2 geäußert haben.

Es ist leicht zu sehen, daß die chemischen Analysen uns nicht gestatten, eine Entscheidung zu ziehen, weil die drei erwähnten Hypothesen gleich gut mit den analytischen Zahlen übereinstimmen müssen. Wenn wir aus folgenden, sorgfältigen und vor kurzem ausgeführten Analysen die beiden Silikate $KAlSiO_4$ (oder $K_2Al_2Si_2O_8$) und $CaAl_2Si_2O_8$ abziehen, so erhalten wir folgende molare Mengen:

1. Nephelin vom Monte Somma. (F. Zambonini's Appendice alla Mineralogia vesuviana S. 26.) Analyt. F. Stella Starrabba.
2. Nephelin eines Hiortdahlitführenden Nephelinmikrosyenites. (Ebenda S. 27.) Analyt. F. Stella Starrabba.

Analysen von J. Morozewicz:

3. Eläolith in Porphyrkrystallen von Mariupol.
4. » in dichten Massen » »
5. » in rötlichen Körnern » »
6. » von Miass
7. Nephelin vom Monte Somma.
8. » » » » (ein anderer Typus).
9. Nephelin vom Laacher See. Analyt. J. Uhlig[4]).

	I	II	III	IV	V	IV	VII	VIII	IX
Na_2O	23,56	20,71	20,17	22,07	22,09	22,63	22,51	22,48	25,17[5])
Al_2O_3	22,01	20,64	20,33	22,24	22,09	22,72	21,68	21,59	22,65
SiO_2	54,43	58,65	59,50	55,69	55,82	54,65	55,81	55,93	52,18

---

1) Die chemische Zusammensetzung des Nephelins. Diese Zeitschr. 1912, **50**, 343.

2) Über die binären Systeme des Natriummetasilikats mit Lithium, Magnesium, Calcium, Strontium und Bariummetasilikat; ... und über das Dreistoffsystem $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$. Zeitschr. für anorg. Chemie 1909, **63**, 1. Ausz. d. Zeitschr. **51**, 317.

3) On solid solution in minerals, with special reference to nephelite. Amer. Journ. Sc. 1911, **31**, 25. Ausz. d. Zeitschr. **53**, 625.

4) Cancrinit- und nephelinführende Auswürflinge aus dem Laacher Seegebiet. Neues Jahrb. für Min. usw. 1913, Beil. **35**, 731.

5) $Na_2O + BeO$. Die kleine Natriummenge, welche dem Chlorgehalt entspricht, wurde abgezogen.

Um eine genaue Ansicht über die Zusammensetzung des Silikats zu erhalten, welches nach Abzug von $K_2Al_2Si_2O_8$ und $CaAl_2Si_2O_8$ zurückbleibt, ist es bequem, die molaren prozentischen Zusammensetzungen in einem dreiseitigen Diagramm zu projizieren, wie man es gewöhnlich in den Untersuchungen über die Dreistoffsysteme tut[1]). In unserem Fall sind die Komponenten Na_2O, Al_2O_3, SiO_2.

Die Fig. 1 Taf. IV zeigt die Lage, welche im Diagramm den neun betrachteten Analysen nach Abzug von $K_2Al_2Si_2O_8$ und $CaAl_2Si_2O_8$ zukommt.

Wie man sieht, finden sich die Reste der neun Analysen längs der Geraden, welche die zwei Punkte $Na_2Al_2Si_2O_8$ und 100 % SiO_2 verbindet, oder in deren Nähe: auf derselben Geraden liegen auch die Punkte, welche den Zusammensetzungen $Na_2Al_2Si_3O_{10}$ und $NaAlSi_3O_8$ entsprechen. Es ist daher selbstverständlich, daß man die Zusammensetzung des Natriumaluminiumsilikats des Nephelins mit derselben Genauigkeit auf Grund der drei Hypothesen $Na_2Al_2Si_2O_8 + nSiO_2$ — $Na_2Al_2Si_2O_8 + mNa_2Al_2Si_3O_{10}$ — $Na_2Al_2Si_2O_8 + pNaAlSi_3O_8$ berechnen kann. Nur eine vollständige Untersuchung des Dreistoffsystems Na_2O—Al_2O_3—SiO_2 kann Klarheit schaffen.

Jedenfalls bietet das in der Fig. 1 wiedergegebene Diagramm ein bedeutendes Interesse. In der Tat sehen wir, daß das Natriumaluminiumsilikat des Nephelins in sechs Analysen (1—4—5—6—7—8) eine Zusammensetzung besitzt, welche ziemlich gut der Formel $Na_2Al_2Si_{2,5}O_9$ entspricht: in den Nephelinen 2 und 3 ist dieses Silikat reicher an Silicium und der Formel $Na_2Al_2Si_3O_{10}$ näher. Nur bei einem Nephelin (9) finden wir eine Zusammensetzung, welche nur relativ wenig von jener der Verbindung $Na_2Al_2Si_2O_8$ abweicht. Merkwürdig ist die Tatsache, daß das in Rede stehende Silikat im Nephelin desselben Gesteins eine verschiedene Zusammensetzung zeigen kann, wie aus den Analysen 3, 4, 5 hervorgeht, welche sich auf drei Eläolithvarietäten des Mariupolit von Mariupol beziehen. Die Analysen 4 und 5 liefern ein Na-Al-Silikat, welches nicht weit von $Na_2Al_2Si_{2,5}O_9$ liegt, während Analyse 3 ein solches gibt, welches ganz in der Nähe von $Na_2Al_2Si_3O_{10}$ steht. Auch am Monte Somma finden sich beide Nephelintypen.

Merkwürdig ist die Tatsache, daß das Diagramm uns mit Sicherheit zeigt, daß eine andere Verbindung (außer $(Na_2, K_2, Ca)Al_2Si_2O_8$ und $Na_2Al_2Si_xO_{2x+4}$ $(x>2)$) oft im Nephelin enthalten ist. Fünf Analysen von neun liegen (immer nach Abzug von $(K_2, Ca)Al_2Si_2O_8$) nicht genau auf der Geraden, welche die zwei Punkte $Na_2Al_2Si_2O_8$ und $Na_2Al_2Si_3O_{10}$ verbindet; sie liegen vielmehr deutlich rechts von dieser Geraden, und die Abweichung

1) Diese in der Petrographie seit langer Zeit übliche Methode wurde vor kurzem auch in der Mineralogie eingeführt, und wurde von Sosman und Boeke bei dem Studium der Mischbarkeit der Mg-, Fe- und Ca-Metasilikate und der Granate benutzt.

ist in den Analysen 1, 7, 8 und 9 so bedeutend, daß sie nicht durch die unvermeidliche Unsicherheit der analytischen Bestimmungen erklärt werden kann. Die sehr einfache Erklärung der Erscheinung ist, daß im Nephelin auch die Verbindung Na_2SiO_3[1]) enthalten ist.

Aus seinen unvollständigen Versuchen über das System $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$ hatte Wallace geschlossen, daß das Silikat $Na_2Al_2Si_2O_8$ mit einem Überschuß von SiO_2, $NaAlO_2$ und Al_2O_3 krystallisieren kann. Die bis jetzt bekannt gewordenen genauen Nephelinanalysen zeigen aber, daß dieses Mineral das Aluminat $NaAlO_2$ nicht enthält[2]): auch ein Aluminiumüberschuß ist nicht zu beobachten. Ein Al-Überschuß kommt dagegen häufig in den Mineralien vor, welche ich in der Untergruppe Cancrinit (Cancrinit, Natrondavyn und Davyn-Mikrosommit) vereinigt habe. Wenn wir $\overset{I}{R}_2CO_3$, $\overset{I}{R}Cl$, $\overset{I}{R}_2SO_4$ abziehen, so ist oft das Verhältnis $(\overset{I}{R}_2, Ca)O : Al_2O_3$ nicht $= 1$. So hat man z. B. in den Analysen des Cancrinit von Litchfield, welche Clarke und Clarke und Steiger ausgeführt haben, $(\overset{I}{R}_2, Ca)O : Al_2O_3 = 0{,}76 : 1$; $0{,}89 : 1$; $0{,}91 : 1$; $0{,}87 : 1$; am Cancrinit von Miass fand ich $0{,}86 : 1$. Thugutt[3]) betrachtet ohne weiteres alle Analysen, in welchen $(\overset{I}{R}_2, Ca)O : Al_2O_3 \gtreqless 1$ als ungenau, aber nichts berechtigt zu einem solchen Verfahren, um so mehr als die in Frage stehenden Analysen durch die Versuche Wallace's vollkommen erklärt sind. Beim Davyn hat Rauff $R : Al = 0{,}87 : 1$ und $0{,}92 : 1$ berechnet: aus einer Analyse Traube's folgt $(\overset{I}{R}_2, Ca)O : Al_2O_3 = 0{,}87 : 1$. Das Diagramm Fig. 1 Taf. IV zeigt auch die molare Zusammensetzung des Cancrinit und des Davyn-Mikrosommit, nach Abzug der Karbonate, Sulfate und Chloride. Die ausgewählten Analysen sind die folgenden, welche die besten unter den bis jetzt bekannten darstellen:

a)	Cancrinit von Litchfield.	Analyt. F. W. Clarke.
b)	» » »	» »
c)	» » »	» » und G. Steiger.
d)	» » Miass.	» F. Zambonini.
e)	» » Brevig.	» St. J. Thugutt.
f)	Davyn vom Monte Somma.	» F. Rauff (Analyse I).
g)	» » » »	» » (Analyse IV).
h)	» » » »	» H. Traube.
i)	» » Vesuv.	» F. Zambonini.

1) Im Laacher Nephelin ist in Na_2SiO_3 das Natrium teilweise durch Be ersetzt.

2) Wäre diese Verbindung anwesend, so müßten die Analysen längs der Geraden, welche $Na_2Al_2Si_2O_8$ mit SiO_2 verbindet, aber unter dem Punkt $Na_2Al_2Si_2O_8$ liegen.

3) Zur Chemie des Cancrinits. Neues Jahrb. für Min. usw. 1911, **1**, 25.

l) Natrodavyn vom Monte Somma. Analyt. H. Steinmetz.
m) Cancrinit » » » » F. Zambonini.
n) » » Laacher See. » J. Uhlig.

Ein Blick auf die Figur läßt sofort erkennen, daß Cancrinit und Davyn-Mikrosommit häufig eine größere Al-Menge enthalten, als jene, welche ihnen zukommen würde, wenn sie nur aus Silikaten der Formel $Na_2Al_2Si_xO_{2x+4}$ ($x \geqq 2$) beständen. In den Davynen g, i, l ist auch das Aluminat $NaAlO_2$ anwesend. Der Al-Überschuß und die Aluminatmenge sind zu bedeutend, um sie auf analytische Fehler zurückzuführen: man kann auch nicht von Beimengungen und Umwandlungsprodukten sprechen, weil die benutzten Analysen an geeignetem Material ausgeführt wurden.

In den Mineralien der Nephelingruppe sind also folgende Verbindungen enthalten:

a) $Na_2Al_2Si_2O_8$.
b) $K_2Al_2Si_2O_8$.
c) $CaAl_2Si_2O_8$.
d) Na_2SiO_3.
e) $NaAlO_2$. Diese Verbindung wurde bis jetzt bei den typischen Nephelinen nicht beobachtet.
f) Ein Si-Überschuß, welcher in einer der oben angegebenen Weisen zu erklären ist.
g) Ein Al-Überschuß, welcher besonders häufig in der Untergruppe Cancrinit vorkommt: er kann als Al_2O_3 oder als Al_2SiO_5 anwesend sein. Die Analysen erlauben keine Entscheidung, weil aus dem Diagramm hervorgeht, daß die analytischen Resultate ebenso gut mit der einen wie mit der anderen Hypothese zu erklären sind. Es ist aber wahrscheinlicher, daß es sich um die Verbindung Al_2SiO_5 handelt, weil $Na_2Al_2Si_2O_8$, welche die Hauptverbindung der Nephelingruppe darstellt, aus den zwei Komponenten Na_2SiO_3 und Al_2SiO_5 besteht. Nun ist es bekannt, daß die Doppelsalze in beschränktem Maße häufig Mischkrystalle mit ihren Komponenten liefern, und es ist daher sehr wahrscheinlich, daß $Na_2Al_2Si_2O_8$ Mischkrystalle nicht nur mit Na_2SiO_3, sondern auch mit Al_2SiO_5 gibt.
h) In der Untergruppe Cancrinit spielen Chlor-, Sulfat- und Karbonatsilikate eine wichtige Rolle.

Vor kurzem hat Uhlig die Clarke'schen Ansichten über die Rolle des Cl, SO_4 und CO_3 in den Mineralien der Untergruppe Cancrinit, welche von Groth und vielen anderen angenommen wurde, widerlegt: er hat vorgezogen, die Existenz von Calciumchlorid, -sulfat und -karbonat in jenen Mineralien anzunehmen: diese Salze sollten mit dem Silikat Additionsverbindungen bilden. Nun muß ich bemerken, was ich übrigens schon seit Jahren

betont habe, daß die Existenz solcher Additionsprodukte unmöglich ist, weil das Verhältnis Silikat : Karbonat (Chlorid, Sulfat) sehr wechselnd ist, sodaß es sich jedenfalls um feste Lösungen von Chloriden, Sulfaten und Karbonaten im Silikat handeln würde. Bis jetzt wurden Cl, SO_4, CO_3 dem Natrium und dem Kalium, und nur untergeordnet dem Ca verbunden: Uhlig tut genau das Gegenteil, aber ohne zureichenden Grund. Die Existenz von Na-Cancriniten (Lemberg), sowie die Mineralien der Sodalithgruppe zeigen, daß Cl, CO_3 und SO_4 an Natrium bzw. an Kalium gebunden sein müssen, um so mehr, als das Calcium im Cancrinit und im Davyn-Mikrosommit immer dem Na und dem K gegenüber untergeordnet ist. Ferner ist es zweifellos, daß das Calcium oft vollständig, in den anderen Fällen zum größten Teil, als $CaAl_2Si_2O_8$ anwesend ist: N. L. Bowen hat beweisen können, daß $Na_2Al_2Si_2O_8$ Mischkrystalle mit $CaAl_2Si_2O_8$ liefert, welche selbst 7 % CaO enthalten[1]).

Augit.

Die unter dem Namen Augit bezeichneten monoklinen Pyroxene, welche vom chemischen Standpunkt aus durch einen wechselnden Gehalt von Aluminium und dreiwertigem Eisen charakterisiert sind, kommen bekanntlich sehr häufig und reichlich vor, so daß die an den verschiedensten Lokalitäten und in mannigfachen Gesteinen gefundenen Krystalle dieser Pyroxene Gegenstand chemischer Untersuchungen wurden. Die bis jetzt veröffentlichten Augitanalysen sind sehr zahlreich, und es liegen nahezu 200 vor, welche an frischem und reinem Material mit der nötigen Vollständigkeit ausgeführt wurden und für das Studium der chemischen Zusammensetzung des Augit mit Vorteil benutzt werden können. Wenn die beträchtliche Anzahl guter Analysen, über welche wir verfügen, uns auch erlaubt hat, die Grenzen der Schwankungen der chemischen Zusammensetzung dieses Minerals ziemlich genau festzustellen, müssen wir doch zugestehen, daß kein wirklicher Fortschritt in der Interpretation der analytischen Resultate erreicht wurde, und daß die geäußerten Hypothesen sehr willkürlich und ohne experimentelle Grundlage erscheinen.

Die schwache Seite unserer Kenntnis über die Konstitution der Augite besteht in der Schwierigkeit, die Rolle des Aluminiums und des dreiwertigen Eisens in diesen Mineralien sicher festzustellen.

---

1) Uhlig schreibt, daß ich die Meinung geäußert hätte, daß die höheren SiO_2-Werte, welche an einigen Cancriniten gefunden wurden, nur die Folge von Analysenfehlern, Beimengungen usw. sind. Ich habe aber ganz anders geschrieben: »Weil es aber nicht wahrscheinlich ist, daß der Siliciumüberschuß in den Analysen von Rauff und in den anderen von Clarke bzw. Clarke und Steiger ausschließlich Beimengungen im analysierten Material zuzuschreiben ist, so müssen wir unter den unter dem Namen Cancrinit vereinigten Mineralien die Existenz von Gliedern annehmen, in welchen $SiO_2 : Al_2O_3 = 2$ ist, und die durch Zwischenstufen mit anderen verbunden sind, in welchen $SiO_2 : Al_2O_3 > 2$ ist«. (Contributo allo studio dei silicati idrati S. 52.)

Während langer Zeit wurde das Aluminium in den Pyroxenen als etwas Akzessorisches und Zufälliges betrachtet, aber seitdem einwandfrei gefunden wurde, daß es einen normalen Bestandteil der Augite darstellt, entstand die Notwendigkeit, uns über dessen Anwesenheit Rechenschaft zu geben. Rammelsberg[1]) äußerte die Hypothese, daß Aluminium und Ferrieisen in den Augiten als $Al_2(SiO_3)_3$ und $(\overset{III}{Fe}, Al)_2O_3$ enthalten sind: er nahm die Möglichkeit von Mischkrystallen von $(Al, \overset{III}{Fe})_2O_3$ mit $\overset{II}{R}SiO_3$ an. Tschermak[2]) folgerte auf Grund von fünf Analysen Rammelsberg's und einer Wedding's, daß in den dreiwertige Elemente enthaltenden Augiten $Ca < Mg + \overset{II}{Fe}$ ist, während die Pyroxene ohne Al und $\overset{III}{Fe}$ $Ca = Mg + \overset{II}{Fe}$ zeigen. Tschermak glaubte, daß das über das Verhältnis $Ca = Mg + \overset{II}{Fe}$ überschüssige Magnesium mit dem Aluminium verbunden ist, um das Silikat $MgAl_2SiO_6$ zu bilden.

Die Ansichten Tschermak's wurden allgemein angenommen, aber bald darauf begannen die Schwierigkeiten. Auf Grund seiner analytischen Untersuchungen über zahlreiche Augite stellte Doelter[3]) fest, daß die Tschermaksche Hypothese unzureichend war, und daß die Augite außer dem Diopsid-Hedenbergitsilikate und dem Tschermak'schen Silikate noch zahlreiche andere Verbindungen, wie z. B. $NaAl(SiO_3)_2$, $CaAl_2SiO_6$, $Na_2Al_2SiO_6$, $Na_2\overset{III}{Fe}_2SiO_6$, $CaSiO_3$, $\overset{II}{Fe}Al_2SiO_6$, $\overset{II}{Fe}\overset{III}{Fe}_2SiO_6$, $Na\overset{III}{Fe}(SiO_3)_2$ enthalten. Später zeigte sich Cohen[4]) geneigt, in den Pyroxenen auch das Silikat $MgAl_2(SiO_4)_3$ anzunehmen, und neuerdings wurden in den Berechnungen von Augitanalysen noch andere Verbindungen eingeführt.

Jedenfalls war es aber immer das Tschermak'sche Silikat, in seiner allgemeinen Form $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2SiO_6$ ($\overset{II}{R} = Ca, Mg, Fe, Mn, Na_2$; $\overset{III}{R} = Al, Fe, Cr$) geschrieben, welches man als Grundlage der Deutung der chemischen Zusammensetzung der Augite benutzte, ohne zu bemerken, daß die chemischen Analysen uns nicht erlauben, zwischen den Hypothesen von Rammelsberg und von Tschermak zu entscheiden, weil sie vom quantitativen Standpunkt aus vollkommen gleichwertig sind. In der Tat besteht die Gleichung $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2SiO_6 = \overset{II}{R}SiO_3 + \overset{III}{R}_2O_3$. Schon 1880 wies A. Piccini[5]) auf die Tat-

1) Vgl. Handbuch der Mineralchemie 1875, **1**, 378.

2) Über Pyroxen und Amphibol. Min. Mitt. 1871, **1**, 31.

3) Über die Konstitution der Pyroxengruppe. Min. Mitt. 1879, **2**, 179. Ref. diese Zeitschr. **5**, 284. — Über einige Augite von bemerkenswerter Zusammensetzung. Tschermak's min. Mitt. 1883, **5**, 224. Ref. diese Zeitschr. **10**, 106.

4) Über Jadeit von Thibet. Neues Jahrb. für Min., Geol. usw. 1884, **1**, 71. Ref. diese Zeitschr. **10**, 302.

5) Analisi di un'augite del Lazio. Transunti R. Accad. Lincei 1880 (3a), **4**, 224.

sache hin, daß eine Analyse, welche den Tschermak'schen Typen entspricht, der Formel Rammelsberg's notwendig ebenso entsprechen muß, aber die sehr richtige Bemerkung Piccini's blieb unbeachtet, und Piccini wurde selbst vorgeworfen, die über die Frage veröffentlichte Arbeit nicht genau verstanden zu haben[1])! Piccini zeigte ferner, daß nicht nur seine eigene Analyse, sondern auch einige der von Doelter als Bestätigung der Tschermak'schen Hypothese veröffentlichten sich nicht gut mit den von Tschermak angenommenen Silikaten berechnen ließen: dies war übrigens häufig der Fall.

Die Versuche, das Tschermak'sche Silikat synthetisch darzustellen, blieben erfolglos, indem Doelter niemals die vollständige Krystallisation von Silikaten $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2SiO_6$ unter Augitform erhalten konnte. Nur bei Anwesenheit des Diopsidsilikats erhielt Doelter homogene Schmelzmassen, aber ihre Krystalle erwiesen sich häufig als rhombisch, und es wurde nie durch die Spaltbarkeit usw. gezeigt, daß es sich um Pyroxene handelte. Vor einigen Jahren stellte J. Morozewicz[2]) monokline Krystalle mit pyroxenartiger Spaltbarkeit ($(110):(1\bar{1}0) = 92°$) dar, welche er als aus 23 % Metasilikaten und 73 % Tschermak'schen Silikaten bestehend betrachtete. In dem vorläufigen Berichte über das Dreistoffsystem $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ erwähnen E. S. Shepherd und G. A. Rankin[3]) eine Verbindung $CaAl_2SiO_6$ nicht. Man darf ferner nicht vergessen, daß die Zusammensetzung der von Morozewicz und Doelter erhaltenen Krystalle in verschiedener Weise interpretiert werden kann, so daß jene Krystalle nicht als Beweis der Richtigkeit der Tschermak'schen Hypothese über die Konstitution der Pyroxene angeführt werden können.

Vor kurzem hat H. E. Boeke[4]) in sehr eleganter Weise die Frage der Konstitution der natürlichen Augite zu lösen versucht. Wenn man als Augitkomponenten SiO_2, CaO, $(Mg, Fe, Mn)O$ und $(Al, \overset{III}{Fe}, Cr)_2O_3$ annimmt, so ist

---

1) C. Doelter, die chemische Zusammensetzung der Augite. Tschermak's min. Mitt. 1881, **3**, 450. Doelter meinte, daß die Bemerkungen Piccini's wertlos wären, weil man an den Al und $\overset{III}{Fe}$ enthaltenden Pyroxenen $Ca < Mg + Fe$ hat, während in den anderen $Ca = Mg + Fe$ ist. Abgesehen von der Tatsache, daß sich dies, wie schon Rammelsberg (Handbuch der Mineralchemie 1875, 412) eingewendet hatte und Doelter selbst später erkannte, nicht immer bewährt, ist es zweifellos, daß die quantitative Zusammensetzung des typischen Tschermak'schen Silikats $MgAl_2SiO_6$ der Summe $MgSiO_3 + Al_2O_3$ gleich ist. Doelter selbst erkannte später, daß »die Ansicht Rammelsberg's nicht ganz widerlegt erscheint«. (Zur Synthese des Pyroxens. Neues Jahrb. für Min. usw. 1884, **2**, 52. Ref. diese Zeitschr. **11**, 77.)

2) Experimentelle Untersuchungen über die Bildung der Minerale im Magma. Tschermak's min. u. petr. Mitt. 1899, **18**, 116. Ausz. diese Zeitschr. **33**, 495.

3) Zeitschr. f. anorg. Chemie 1911, **71**, 19. Ausz. diese Zeitschr. **54**, 508.

4) Diese Zeitschr. 1914, **53**, 445.

die Zusammensetzung eines Augits durch einen Punkt in einem Tetraëder eindeutig dargestellt, in dessen Eckpunkte die vier Komponenten eingetragen werden. Dieses ist die Methode, welche in den thermischen Analysen der vierstoffigen Systeme angewendet wird: sie wurde von F. A. H. Schreinemakers und N. Parravano erläutert.

Boeke hat 163 Analysen berechnet, welche meist an genügend reinem und frischem Material ausgeführt wurden, so daß sie eine feste Grundlage für die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Augite bieten. Wenn diese Mineralien wirklich, wie es Tschermak angenommen hat, aus den zwei Silikaten $Ca(Mg, \overset{II}{Fe}, Mn)(SiO_3)_2$ und $Mg(Al, \overset{III}{Fe}, \overset{III}{Cr})_2SiO_6$ bestehen, so ist offenbar, daß alle Analysen auf der Geraden liegen müssen, welche die zwei Punkte verbinden, welche dem Diopsid und dem Tschermakschen Silikat entsprechen. Auf Grund seiner Untersuchungen hat Boeke gezeigt, daß dies mit Ausnahme der wenigen von Tschermak benutzten Analysen nicht zutrifft, so daß die Wahl des Silikats $MgAl_2SiO_6$ als Augitkomponente, auch abgesehen von der unzureichenden Begründung, als eine nicht glückliche bezeichnet werden muß. Die Schlußfolgerung Boeke's ist folgende:

»Der tonerdehaltige monokline Augit ist im wesentlichen ein Mischkrystall der Komponenten SiO_2, CaO, $(Mg, Fe)O$ und $(Al, Fe)_2O_3$, dessen Sättigungsgrenze in der Tetraëderdarstellung einen Körper von der Gestalt einer unten keilförmig abgeflachten Birne ergibt, mit der Längsrichtung ungefähr parallel der Verbindungslinie Diopsid-Enstatit.«

Die von Boeke erhaltenen Resultate sind zweifellos richtig, aber sie sind nicht geeignet, unsere Kenntnisse über die wahre Natur der Augite fortschreiten zu machen, wenigstens wenn sie ohne weitere Diskussion angenommen werden. In der Tat, wenn wir sagen, daß die Augite Mischkrystalle der oben genannten Bestandteile darstellen, deren Mengen innerhalb der Grenzen wechseln, welche von den extremen beobachteten Zusammensetzungen angegeben sind, so beschränken wir uns darauf, einfach die Analysenzahlen, ohne irgend einen Erklärungsversuch, auszudrücken. Wenn wir ferner mit dem Ausdruck »Mischkrystalle der Bestandteile SiO_2, CaO, $(Mg, Fe)O$, $(Al, Fe)_2O_3$« angeben wollten, daß die Augite wirklich aus jenen vier Oxyden in wechselnder Menge bestehen, so würde man sicherlich in einen Irrtum verfallen, weil es zweifellos ist, daß das Diopsid- und das Hedenbergitsilikat im Augit enthalten sind. Zwischen dem typischen Diopsid und den eigentlichen Augiten, welche einen bedeutenden Al- und $\overset{III}{Fe}$-Gehalt zeigen, gibt es alle möglichen Zwischenglieder: es ist bekannt, daß es häufig schwierig und willkürlich ist, festzustellen, ob es sich um einen Augit oder noch um einen Diopsid handelt. Selbst einige der von Boeke berechneten Analysen (z. B. 34, 35, 36, 37) beziehen sich auf Mineralien, welche ge-

wöhnlich als Diopsid oder Hedenbergit betrachtet werden: es ist auch seit langer Zeit bekannt, daß selbst die reinsten, natürlichen Diopside immer dreiwertige Elemente, obwohl häufig in kleiner Menge, enthalten. Es ist daher sicher, daß die Augite Mineralien der Diopsid-Hedenbergitreihe darstellen, welche eine oder mehrere $Al—\overset{III}{Fe}—Cr$-Verbindungen in fester Lösung enthalten, deren Natur uns noch unbekannt ist.

Was den Diopsid betrifft, so kann seine Zusammensetzung nicht mehr durch die Formel $CaMg(SiO_3)_2$ ausgedrückt werden. Die grundlegenden Arbeiten Wahl's, welche die isolierten, unbeachtet gebliebenen Beobachtungen seines Vorgängers bestätigt und ausgedehnt haben, haben die Verbreitung von Diopsiden und diopsidischen Augiten (d. h. Augiten mit geringen Mengen dreiwertiger Elemente) festgestellt, welche einen höheren $MgSiO_3$-Gehalt besitzen, als die Formel $CaMg(SiO_3)_2$ verlangt. Die Untersuchungen von E. T. Allen und P. White haben die Mischbarkeit von Diopsid und $MgSiO_3$ bewiesen, so daß die Diopsidformel $CaMg(SiO_3)_2 . nMgSiO_3$ zu schreiben ist.

Die Abhandlung Boeke's zeigt die vollständige Unhaltbarkeit der ursprünglichen Hypothese Tschermak's, nach welcher die Augite aus den beiden Verbindungen $Ca(Mg, Fe)(SiO_3)_2$ und $MgAl_2SiO_3$ bestehen sollten. Aber in dieser ursprünglichen Form ist die Hypothese Tschermak's seit langer Zeit verlassen, und ihre Unzulänglichkeit wurde ebenfalls schon vor 30 Jahren erkannt. Die Studien Boeke's lassen die Frage offen, ob die Ansicht Tschermak's in ihrer erweiterten Form, nach welcher die Augite aus den Verbindungen $Ca(Mg, Fe)SiO_3 . n(Mg, Fe)SiO_3$, $(Mg, Fe)(Al, Fe)_2SiO_6$ und $Ca(Al, Fe)_2SiO_6$ bestehen sollten, eine Gültigkeit besitzt oder nicht. Diese jetzige Form der Hypothese Tschermak's und nicht die andere, definitiv überholte, müssen wir in Betracht ziehen, um festzustellen, ob sie mit den Resultaten der Analysen übereinstimmt. Eine solche Untersuchung ist um so mehr nötig, als die Projektionen Boeke's zeigen, daß die modifizierte Hypothese Tschermak's innerhalb nicht weiter Grenzen mit zahlreichen Augitanalysen in Übereinstimmung ist.

Ich hatte den wahren Wert der Tschermak'schen Ansicht in ihrer jetzigen Form schon vor der Veröffentlichung der Abhandlung Boeke's in einer sehr einfachen Weise kontrolliert. Entspricht wirklich die chemische Zusammensetzung der Augite der modifizierten Tschermak'schen Formel, so ist es offenbar, daß wir in allen Analysen $SiO_2 : (Ca, Mg, Fe, Mn)O = 1 : 1$ erhalten müssen. Es ist sehr leicht zu prüfen, ob diese Bedingung erfüllt wird.

Ich hatte etwa 50 Analysen berechnet, aber die Arbeit Boeke's hat mir erlaubt, meine Prüfung zu erweitern, weil er die molare, prozentische Zusammensetzung von 163 Analysen berechnet hat. Auf Grund der Zahlen Boeke's, welche mit den von mir an den unabhängig berechneten Analysen erhaltenen übereinstimmen, habe ich folgendes gefunden:

Zahl der Analyse	$SiO_2 + TiO_2$	$(Ca, Mg, Fe, Mn)O$	Zahl der Analyse	$SiO_2 + TiO_2$	$(Ca, Mg, Fe, Mn)O$
1	53,0	42,90	48	49,95	40,95
2	48,4	46,15	49	51,6	47,15
3	48,6	48,90	50	49,35	45,50
4	47,9	48,60	51	50,7	42,55
5	50,4	46,2	52	49,6	45,0
6	44,2	47,1	53	48,1	45,7
7	48,6	48,35	54	49,75	44,45
8	48,95	49,15	55	49,75	48,5
9	47,75	50,25	56	47,25	49,35
10	49,1	48,40	57	47,95	49,8
11	51,2	46,65	58	49,4	48,55
12	47,45	48,0	59	48,45	48,65
13	49,7	47,45	60	48,6	48,05
14	48,15	45,05	61	50,2	48,2
15	53,6	41,75	62	48,85	50,45
16	46,6	48,7	63	47,3	48,75
17	45,8	47,95	64	47,9	51,2
18	47,7	47,30	65	49,1	50,20
19	49,4	48,20	66	47,05	52,05
20	49,55	48,1	67	48,35	50,5
21	50,0	45,20	68	48,35	50,5
22	51,8	44,60	69	48,7	47,3
23	45,9	46,8	70	47,8	46,15
24	48,6	47,45	71	45,85	47,5
25	47,95	46,05	72	49,35	46,45
26	48,55	47,65	73	47,9	49,75
27	47,1	47,75	74	51,0	46,30
28	45,45	47,1	75	50,4	47,9
29	47,5	47,8	76	49,9	47,45
30	47,5	48,25	77	50,3	48,85
31	44,1	48,20	78	51,6	42,85
32	44,1	47,30	79	55,3	43,5
33	43,8	47,85	80	45,4	47,75
34	49,8	49,25	81	48,85	47,75
35	48,45	50,55	82	56,5	37,6
36	49,45	49,45	83	50,3	46,8
37	48,55	50,3	84	49,0	49,85
38	45,7	49,85	85	52,4	43,95
39	42,6	45,55	86	48,25	47,5
40	41,7	40,35	87	47,75	46,9
41	43,85	48,75	88	51,9	46,35
42	45,25	48,85	89	47,1	48,10
43	45,0	45,80	90	45,85	48,90
44	48,1	46,05	91	46,8	49,45
45	45,3	42,5	92	49,8	48,50
46	47,5	36,55	93	46,65	45,7
47	48,05	49,6	94	46,4	46,9

Zahl der Analyse	$SiO_2 + TiO_2$	$(Ca, Mg, Fe, Mn)O$	Zahl der Analyse	$SiO_2 + TiO_2$	$(Ca, Mg, Fe, Mn)O$
95	50,3	44,6	130	48,9	48,90
96	46,85	46,40	131	46,95	47,4
97	47,9	49,95	132	47,35	44,30
98	50,0	48,3	133	45,75	48,35
99	48,7	39,5	134	48,35	45,95
100	51,3	42,15	135	48,4	46,1
101	45,6	47,05	136	48,55	49,45
102	50,05	47,05	137	48,5	49,50
103	49,6	46,05	138	45,65	45,2
104	50,0	49,45	139	50,25	44,70
105	50,0	46,60	140	52,7	44,55
106	48,7	46,5	141	49,05	47,90
107	48,2	47,45	142	51,0	48,0
108	51,7	43,75	143	49,15	48,85
109	48,8	47,85	144	49,25	43,40
110	46,35	49,0	145	48,85	43,6
111	48,5	48,70	146	48,75	46,25
112	48,3	48,7	147	49,8	47,1
113	47,5	45,5	148	49,65	48,65
114	46,95	50,60	149	47,9	49,8
115	48,55	46,05	150	48,4	48,35
116	48,8	48,05	151	47,95	47,7
117	52,4	44,75	152	49,35	48,5
118	46,8	41,85	153	46,9	50,35
119	50,2	48,1	154	49,85	47,25
120	50,5	44,7	155	50,1	48,65
121	50,1	49,75	156	49,8	46,4
122	49,7	49,0	157	50,5	47,3
123	49,2	44,75	158	50,4	47,25
124	50,6	41,6	159	47,9	46,05
125	48,6	47,90	160	49,7	45,40
126	55,1	41,9	161	51,4	43,10
127	48,95	46,25	162	49,1	47,20
128	47,8	50,20	163	49,45	47,1
129	47,25	48,05			

Die vorstehende Tabelle zeigt sehr klar, daß die chemische Zusammensetzung der Augite durch die modifizierte Tschermak'sche Hypothese nicht genau darstellbar ist: jene Hypothese muß also definitiv verlassen werden. Nur zwei Analysen (Nr. 36 und 130) erfüllen genau die Bedingungen, welche jene Hypothese verlangt: man muß aber zugestehen, daß der Unterschied zwischen den molaren Mengen von SiO_2 und $\overset{II}{R}O$ verhältnismäßig klein ist, sodaß er in manchen Fällen durch die unvermeidlichen analytischen Fehler erklärt werden kann. Meist aber handelt es sich um zu starke Abweichungen, um sie als zufällig betrachten zu können. Eine

Prüfung der Werte von $SiO_2 + TiO_2$ und von $(Ca, Mg, Fe, Mn)O$ zeigt, daß die molare SiO_2-Menge häufig die Menge der $\overset{II}{R}O$-Oxyde übertrifft, was beweist, daß die Augite außer den Metasilikaten der zweiwertigen Elemente noch Silikate der dreiwertigen Bestandteile oder Doppelsalze beider Gruppen von Elementen enthalten müssen. Häufig ist aber die molare $(Ca, Mg, Fe, Mn)O$-Menge größer als jene von SiO_2: dann bleiben die Al- und $\overset{III}{Fe}$-Oxyde wegen Mangel an SiO_2 frei, sowie auch ein Teil der Oxyde der zweiwertigen Elemente. Diese Tatsache läßt sehr wahrscheinlich erscheinen, daß ein Aluminat in solchen Augiten enthalten ist.

Die angestellten Versuche über die Gültigkeit der modifizierten Hypothese Tschermak's hat zwar zu interessanten Schlüssen über die Konstitution der Augite geführt, die Natur des Al-$(\overset{III}{Fe}$-)Silikats oder des Alumo-(Ferri-)Silikats der zweiwertigen Elemente, sowie jene des Aluminats, bleibt aber noch unbekannt. Diese Frage ist nicht leicht zu lösen, weil man durch geeignete Mengen der verschiedensten Verbindungen dieselben prozentischen Zusammensetzungen erhalten kann. In den Fällen wie jener, welcher uns interessiert, ist die graphische Darstellung sehr bequem, welche uns gestattet, eine allgemeine Ansicht über die Beziehungen zu gewinnen, welche zwischen den verschiedenen Analysen stattfinden.

Vor der Veröffentlichung der Abhandlung Boeke's hatte ich mich schon entschlossen, in den Augiten nur die drei Bestandteile $SiO_2 + TiO_2$ — $(Al, \overset{III}{Fe}, \overset{III}{Cr})_2O_3$ — $(Ca, Mg, \overset{II}{Fe}, Mn)O$ anzunehmen, d. h. zu einem gewöhnlichen Dreistoffsystem zurückzukehren, dessen graphische Darstellung viel einfacher als jene der quaternären Systeme ist. In der Tat hat, nachdem wir gezeigt haben, daß die Hypothese Tschermak's, selbst in ihrer modifizierten Form, keine Gültigkeit besitzt, die Trennung des Calciums vom Magnesium in den Rechnungen ihre Wichtigkeit verloren; übrigens zeigen die sehr starken Schwankungen dieser Elemente, daß sie sich untereinander innerhalb weiter Grenzen isomorph ersetzen können[1]).

Fig. 2 Taf. IV stellt das vollständige Diagramm dar; Fig. 3 zeigt in größerem Maßstabe nur jenen Teil, welcher die Augitanalysen enthält. Aus beiden Figuren geht hervor, daß die Augitanalysen sich um den Punkt sammeln, welcher der Verbindung $\overset{II}{R}SiO_3$ (von welcher der Diopsid ein Spezialfall ist) entspricht. Man findet bestätigt, was übrigens schon aus der Diskussion der Analysen hergeleitet worden war, daß die Augite keine Mischkrystalle von $\overset{II}{R}SiO_3$ und $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2SiO_6$, noch auch von $\overset{II}{R}SiO_3$ und $\overset{III}{R}_2O_3$

[1]) Selbst im Diopsid ist der Mg-Gehalt wechselnd, wie wir schon gesehen haben. In den von Boeke berechneten 163 Analysen schwankt die molare CaO-Menge zwischen 6,45 und 33,4 %.

sein können. Man kann sagen, daß die berechneten 163 Augitanalysen in einem Dreieck liegen, welches als Ecken die Punkte $\overset{II}{R}SiO_3$, $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2O_4$ und $\overset{III}{R}_2(SiO_3)_3$ hat: genauer sammeln sie sich in der Nähe der Ecke $\overset{II}{R}SiO_3$. Außerhalb des so begrenzten Feldes finden sich nur sehr wenige Analysen: für einige unter ihnen (9, 37, 65, 128, 153, 82, 49) ist die Abweichung so klein, daß sie durch kleine analytische Fehler oder kleine Beimengungen erklärt werden kann. Jenseits der Geraden $\overset{II}{R}SiO_3 — \overset{III}{R}_2(SiO_3)_3$ liegen nur die zwei Analysen 79 und 126. Erstere wurde von Yoshida am Augit aus dem Augit-Olivinandesit vom Berge Yoncyama (Japan) ausgeführt; die zweite stellt nach Rosenbusch[1]) die Zusammensetzung des diopsidischen Pyroxens des Shonkinit vom Katzenbuckel dar. Beide Analysen, welche an aus Gesteinen isoliertem Material angestellt wurden, sind sehr wahrscheinlich ungenau.

Jenseits der Geraden $\overset{II}{R}SiO_3 — \overset{II}{R}\overset{III}{R}_2O_4$ liegen deutlich die sieben Analysen 35, 62, 64, 66, 67, 68, 114. Die Analyse 35, von Doelter ausgeführt, bezieht sich auf einen Diopsid mit zersetzten Partien; 62, 64, 66, 67, 68 wurden von Heddle an Pyroxenen ausgeführt, welche aus schottischem Kalk und Gabbro stammen: wie es für andere Analysen Heddle's der Fall ist, so war wahrscheinlich das benutzte Material nicht rein. 114 stellt nach Rammelsberg die Zusammensetzung des Augit der vesuvischen Lava von 1857 dar: die Bestimmung des dreiwertigen Eisens fehlt, und Rammelsberg[2]) selbst hat diese Analyse von seinen Berechnungen ausgeschlossen. Wie man sieht, sind die wenigen Analysen (5 %), welche nicht in den angegebenen Grenzen liegen, ohne Bedeutung: jedenfalls ist ihre prozentische Menge zu vernachlässigen.

Die meisten Augitanalysen bilden also eine Häufung, welche von $\overset{II}{R}SiO_3$ ausstrahlt: fast alle liegen in den zwei, in der Fig. 3 gezeichneten Dreiecken: $\overset{II}{R}SiO_3 — A — B$ und $\overset{II}{R}SiO_3 — B — C$. Das erste Dreieck enthält zwei Drittel, das zweite Dreieck nur ein Drittel der berechneten Analysen. Es war mir nicht möglich, eine allgemeine Beziehung zwischen der Zugehörigkeit zu dem einen oder dem anderen Dreieck und den Bildungsbedingungen zu finden.

Die molare Zusammensetzung der drei Punkte A, B, C ist folgende:

	$SiO_2 + TiO_2$	$\overset{III}{R}_2O_3$	$\overset{II}{R}O$
A	54,75	4,75	40,5
B	45,2	9,6	45,2
C	42,5	7,5	50,0

1) Elemente der Gesteinslehre 1910, 201, Nr. 3.
2) Handbuch der Mineralchemie 1875, 411.

Außerhalb des von diesen Punkten und $\overset{II}{R}SiO_3$ begrenzten Feldes liegen, wenn wir von den wenigen, wahrscheinlich unrichtigen und daher vernachlässigten Analysen absehen, nur die Analysen 82, 124, 48, 118, 45, 99, 46, 40, 39, 33. Letztere ist von der Geraden BC nur sehr wenig entfernt: die anderen Analysen stellen eigentümliche Augittypen dar, welche durch ihre chemische Zusammensetzung von den häufigeren und gemeineren Augiten scharf unterschieden sind. Merkwürdig ist die Tatsache, daß vier (39, 40, 45, 46) unter den neun Augiten mit eigentümlicher Zusammensetzung in Gesteinen oder in den Auswurfsblöcken der Vulkane der Capverdischen Inseln gefunden wurden.

Es schien mir nutzlos, die molaren Zusammensetzungen zu berechnen, welche den Grenzpunkten entsprechen, die im Diagramm auszuwählen sind, um auch diese wenigen, speziellen Analysen zu enthalten, weil neue Analysen diese extremen Zusammensetzungen wahrscheinlich noch verschieben können: es war nach meiner Ansicht dagegen wichtiger, die Grenze, innerhalb welcher die chemische Zusammensetzung der meisten Augite schwankt, festzustellen.

Die Fig. 2 und 3 gestatten uns, eine nähere Ansicht über die Verbindungen zu gewinnen, aus welchen die Augite sehr wahrscheinlich bestehen. Diese Mineralien können tatsächlich aus folgenden Bestandteilen bestehen:

a) aus Metasilikaten $\overset{II}{R}SiO_3$ (Diopsid-Hedenbergit $Ca(Mg, Fe, Mn)(SiO_3)_2$ und seine Bestandteile $CaSiO_3$ und vor allem $(Mg, Fe, Mn)SiO_3$;

b) aus dem Aluminat $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2O_4$ oder aus einer Verbindung $\overset{II}{R}SiO_3 . n\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2O_4$;

c) aus dem Silikat $\overset{III}{R}_2(SiO_3)_3$ oder aus einer Verbindung $\overset{II}{R}SiO_3 . n\overset{III}{R}_2(SiO_3)_3$.

Die nach dem von Tschermak vorgeschlagenen Typus zusammengesetzten Silikate sind vollkommen überflüssig.

Die chemischen Analysen allein können uns nichts weiter über die Bestandteile b) und c) sagen. Auf der Geraden $\overset{II}{R}SiO_3 — \overset{II}{R}\overset{III}{R}_2O_4$ sind die zwei Verbindungen $3CaO . Al_2O_3 . 2SiO_2$ (Gehlenit) und $2CaO . Al_2O_3 . SiO_2$ (vor kurzem von Shepherd und Rankin dargestellt) bekannt: es ist sehr wenig wahrscheinlich, daß die eine oder die andere mit $\overset{II}{R}SiO_3$ Mischkrystalle vom Pyroxentypus liefert. Es ist viel wahrscheinlicher, daß der Bestandteil b) des Augit das Aluminat $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2O_4$ ist.

Was c) betrifft, so müssen wir bemerken, daß man im Babingtonit gewöhnlich die Anwesenheit von $(\overset{III}{Fe}, Al, \overset{III}{Mn})_2(SiO_3)_3$ annimmt, und wir werden sehen, daß wir zu demselben Schluß für die Enstatit-Hypersthenreihe kommen werden. Es wäre daher ziemlich berechtigt, diese Verbindung als dritten Bestandteil der Augite zu betrachten.

Wir müssen aber noch eine andere Hypothese in Betracht ziehen, welche sehr plausibel erscheint. Auf der Geraden $\overset{II}{R}SiO_3 — \overset{III}{R}_2(SiO_3)_3$ liegt die Verbindung $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2(SiO_3)_4$, welche das dem Jadeit $NaAl(SiO_3)_2$ und dem Ägirin $Na\overset{III}{Fe}(SiO_3)_2$ entsprechende *Ca-Mg*-Salz darstellt. Bekanntlich sind Jadeit und Ägirin dem Augit krystallographisch sehr ähnlich: beide und besonders der Ägirin geben Mischkrystalle mit den Augiten. Die Verbindung $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2(SiO_3)_4$ wurde bis jetzt in freiem Zustande noch nicht gefunden; ihre Anwesenheit in manchen Jadeiten ist aber unzweifelhaft. S. L. Penfield hat gezeigt, daß eine isomorphe Vertretung des *Na* durch *Ca*, *Mg*, $\overset{II}{Fe}$ im Jadeit stattfindet, sodaß er die Formel dieses Minerals $(Na_2, Ca, Mg, Fe)\,Al_2(SiO_3)_4$ schreibt. F. W. Clarke meint ferner, daß der Jadeit eine isomorphe Mischung von eigentlichem Jadeit $NaAl(SiO_3)_2$ und von »Pseudojadeit« $(Ca, Mg, Fe)\,Al_2(SiO_3)_4$ darstellt. Die Pseudojadeitmenge, welche bisweilen im Jadeit enthalten ist, kann sehr bedeutend sein. Auf Grund dieser, am Jadeit gewonnenen Resultate, müssen wir als sehr wahrscheinlich betrachten, daß der Bestandteil c) der Augite der Formel $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2(SiO_3)_4$ entspricht.

Fassen wir das Gesagte zusammen, so können wir die Augite als aus folgenden Bestandteilen bestehend betrachten:

$\overset{II}{R}SiO_3$ (Diopsid-Hedenbergit und ihre Bestandteile),

$\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2O_4$,

$\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2(SiO_3)_4$.

Die letztere Verbindung ist in den Augiten nie in sehr beträchtlicher Menge enthalten. Die Fig. 3 zeigt, daß fast alle Augitanalysen rechts der Geraden liegen, welche die beiden Punkte $\overset{II}{R}Al_2O_4$ und *A* verbindet. Wenn wir von den vier oder fünf Analysen absehen, welche links der genannten Geraden liegen und ganz spezielle Varietäten darstellen, so ergibt sich, daß der Punkt *A* der größten Konzentration an $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2(SiO_3)_4$ entspricht. Nun ist die Zusammensetzung des Punktes *A* $7{,}55\overset{II}{R}SiO_3 + \overset{II}{R}\overset{III}{R}_2(SiO_3)_4$: bei den meisten Augitanalysen ist die »Pseudojadeit«-Menge viel kleiner.

Wir haben schon gesehen, daß die Silikate $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2SiO_6$ ganz überflüssig werden; ihre Anwesenheit kann aber nicht ausgeschlossen werden, ebenso wie jene der zahlreichen, anderen Verbindungen, welche im Diagramm eine geeignete Lage besitzen. Die Existenz von Verbindungen $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2SiO_6$ in den Augiten ist aber unwahrscheinlich. Wir müßten, wenn diese Hypothese begründet wäre, zwei Augitgruppen unterscheiden: zu einer Gruppe sollten

die Analysen gehören, welche im Dreieck $\overset{II}{R}SiO_3 — \overset{II}{R}\overset{III}{R}_2SiO_6 — \overset{II}{R}\overset{III}{R}_2 (SiO_3)_4$ enthalten sind, zur anderen Gruppe jene, welche im Dreieck $\overset{II}{R}SiO_3 — \overset{II}{R}\overset{III}{R}_2SiO_6 — \overset{II}{R}\overset{III}{R}_2O_4$ liegen. Man hätte also zwei Augitgruppen mit verschiedenen Bestandteilen ($\overset{II}{R}SiO_3 — \overset{II}{R}\overset{III}{R}_2SiO_6 — \overset{II}{R}\overset{III}{R}_2(SiO_3)_4$ bzw. $\overset{II}{R}SiO_3 — \overset{II}{R}\overset{III}{R}_2SiO_6$ und $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2O_4$), während die Augite der zwei Dreiecke keine wesentlichen Unterschiede in den optischen Eigenschaften usw. zeigen. Wir haben aber einen noch mehr entscheidenden Grund gegen die Anwesenheit der Tschermak'schen Silikate in den gewöhnlichen Augiten. Aus den Versuchen Doelter's und Morozewicz's geht hervor, daß die Mischkrystalle, welche auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung bedeutende Mengen der Tschermak'schen Silikate enthalten sollten, entweder rhombisch oder monoklin mit optischen Eigenschaften sind, welche von jenen der Augite vollkommen verschieden sind. Unter diesem Gesichtspunkt erscheinen die von Morozewicz erhaltenen Krystalle sehr wichtig. Auf Grund der von Morozewicz ausgeführten Analyse sieht man, daß sie im Punkt M (Fig. 2) liegen müssen, was zeigt, daß selbst das Präparat Morozewicz's nicht der Formel $\overset{II}{R}SiO_3 . n\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2SiO_6$ entspricht, weil der Punkt M nicht auf der Geraden liegt, welche die beiden Punkte $\overset{II}{R}SiO_3$ und $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2SiO_6$ verbindet. An den Krystallen Morozewicz's bildet eine maximale Auslöschungsschiefe auf (010) mit c einen Winkel von nur 8°. Nun kennen wir glücklicherweise einen Augit, dessen molare Zusammensetzung nicht sehr verschieden von jener der Krystalle Morozewicz's ist: es ist der Augit Nr. 40, welchen Doelter analysierte: er wurde in einem Augit-Haüynitblock vom Pico da Cruz (Capverdische Inseln) gefunden. An ihm bestimmte Doelter $c:c = 52°$ (auf (010)): die Auslöschungsschiefe ist ganz normal, trotz der eigentümlichen Zusammensetzung. Der Vergleich zwischen dem Augit Nr. 40 und den Krystallen Morozewicz's ist um so mehr stichhaltig, weil jener Augit, in Übereinstimmung mit den genannten Krystallen, besonders arm an $(Mg, Fe, Mn)O$ und reich an dreiwertigen Elementen ist[1]).

Die von Doelter und Morozewicz erhaltenen, an $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2SiO_6$ reichen Krystalle besitzen nicht die optischen Eigenschaften der Augite, auch nicht, wenn es sich um Augite mit ähnlicher Zusammensetzung handelt. Wenn es aus den Versuchen Doelter's und Morozewicz's erlaubt ist, einen Schluß zu ziehen, so kann es nur folgender sein: die Silikate $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2SiO_6$ spielen keine Rolle in der Konstitution der gewöhnlichen Augite.

---

1) $(Mg, Fe, Mn)O =$ 6,74 % Morozewicz, 11,22 % Doelter.
$(Al, Fe)_2O_3 =$ 39,17 % » 32,34 % »

Enstatit-Hypersthen.

Wegen der innigen Beziehungen, welche zwischen den rhombischen und den monoklinen Pyroxenen bestehen, war es von Interesse zu sehen, ob die chemische Zusammensetzung der dreiwertige Elemente enthaltenden Glieder der Enstatit-Hypersthenreihe analog jener der gemeinen Augite zu erklären ist.

Die zur Verfügung stehenden Analysen sind von beschränkter Zahl, weil nur sehr wenige unter den 101 von Hintze gesammelten Analysen die Werte für FeO und Fe_2O_3 zeigen: auch die neueren, vollständigen Analysen sind sehr wenige. Ich habe daher nur über 17 Analysen verfügen können; glücklicherweise liegen sie im Diagramm in solcher Weise, daß sie sichere Schlüsse gestatten.

In der Enstatit-Hypersthenreihe fehlen die Doppelsalze vom Diopsid-Hedenbergittypus, und es ist sicher, daß Magnesium, Ferroeisen und Calcium sich isomorph vertreten: das Calcium ist übrigens immer sehr untergeordnet. Die Bestandteile sind also drei: $SiO_2 + TiO_2$; $Al_2O_3 + Fe_2O_3$; $MgO + FeO + CaO$. In der folgenden Tabelle ist die molare, prozentische Zusammensetzung für die 17 berechneten Analysen angegeben.

Zahl	SiO_2+TiO_2	$Al_2O_3+Fe_2O_3$	$(Mg,Fe,Ca,Mn)O$	Analytiker und Vorkommen
1	47,2	3,2	49,6	G. Linck: Reichenweier (geol. Landesuntersuchung Els. Lothr. 1887, **1**, 49).
2	49,25	2,95	47,8	F. Becke: Bodenmais (Tschermak's min. petr. Mitt. **3**, 69).
3	50,9	4,1	45,0	Sommerlad: Lauterbach (Neues Jahrb. f. Min. u. Geol. usw. 1883, B.-B. **2**, 179).
4	50,54	2,04	47,42	Merian: Waldheim (Ebenda 1885, B.-B. **3**, 307).
5	49,2	2,6	48,2	G. H. Williams: Casa Tasso (Monte Amiata) (Ebenda 1887, B.-B. **5**, 429).
6	48,0	4,7	47,3	Ebenda.
7	49,2	2,4	48,4	Merian: Campo Maior (Ebenda 1885, B.-B. **3**, 296).
8	49,2	1,6	49,2	Fouqué: Santorin (Bull. soc. minér. de France 1878, **1**, 46).
9	48,1	1,4	50,5	F. Heddle: Craig Buroch (Min. mag. 1882, **5**, 10).
10	45,9	7,1	47,0	Remelé: Farsund (Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1867, **19**, 722).
11	49,8	0,8	49,4	Merian: Sumatra (Neues Jahrb. f. Min. 1885, B.-B. **3**, 302).
12	47,6	0,9	51,5	W. F. Hillebrand: Buffalo Peaks, Col. (Amer. Journ. Sc. 1883, **25**, 139).

Zahl	SiO_2+TiO_2	$Al_2O_3+Fe_2O_3$	$(Mg, Fe, Ca, Mn)O$	Analytiker und Vorkommen
13	49,24	1,74	49,02	T. Chatard: Hebbville Baltimore, Md. (U. S. Geol. Survey Bull. N. 20, 501).
14	48,9	2,3	48,8	Leeds: Mt. Marcy, N. Y. (diese Zeitschr. **2**, 643).
15	47,2	4,4	48,4	Remelé: Labrador (Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1868, **20**, 568).
16	49,6	3,9	46,5	F. Stella Starrabba: Vesuvio (in F. Zambonini: Mineralogia vesuviana 1910).
17	51,0	2,0	47,0	Z. Rozen: Niederwiedzia Gora (diese Zeitschr. **50**, 660).

Fig. 4 Taf. IV zeigt uns die Lage, welche den verschiedenen Analysen im Diagramm zukommt. Man sieht sofort die vollständige Ähnlichkeit mit dem Diagramm der gemeinen Augite. In beiden Fällen liegen die Analysen zwischen den beiden Geraden, welche $\overset{II}{R}SiO_3$ mit $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2O_4$ und $\overset{III}{R}_2(SiO_3)_3$ verbinden, und sie liegen ferner in der Nähe des Punktes, welcher der Verbindung $\overset{II}{R}SiO_3$ entspricht. Es ist offenbar, daß die Al-haltigen rhombischen Pyroxene nicht als Mischkrystalle der Silikate $\overset{II}{R}SiO_3$ und $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2SiO_6$ betrachtet werden können: unter 17 Analysen hat man nur an zwei (N. 8 und N. 14) $SiO_2 : \overset{II}{R}O = 1:1$, wie es die Tschermak'sche Hypothese verlangt. In den anderen Analysen ist die molare Menge von $SiO_2 + TiO_2$ immer bald größer, bald kleiner als die molare Menge von $(Mg, Fe, Mn, Ca)\,O$, wie dies für die monoklinen Augite der Fall war.

Nur die Analysen 9 und 12 liegen außerhalb der angegebenen Grenzen: die Analyse 9 liegt aber so nahe der Geraden $\overset{II}{R}SiO_3 - \overset{II}{R}Al_2O_4$, daß die Abweichung wahrscheinlich nur von kleinen analytischen Fehlern verursacht ist. Für die Analyse 12, welche von keinem Geringeren als W. F. Hillebrand herrührt, trifft dies nicht zu: wenn das analisierte Material vollkommen homogen war, so handelt es sich um eine Ausnahme, welche aber zurzeit ohne Bedeutung ist, weil es sich um eine einzige Analyse handelt.

Die chemische Zusammensetzung der rhombischen Pyroxene kann durch die Annahme folgender Bestandteile aufgeklärt werden:

a) Metasilikate $\overset{II}{R}SiO_3$ ($MgSiO_3$, $FeSiO_3$ und sehr untergeordnet $CaSiO_3$ und $MnSiO_3$).

b) Aluminat $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2O_4$ oder eine Verbindung $\overset{II}{R}SiO_3 . n\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2O_4$.

c) Metasilikat $\overset{III}{R}_2(SiO_3)_3$ oder eine Verbindung $\overset{II}{R}SiO_3 . n\overset{III}{R}_2(SiO_3)_3$.

Man hat also eine vollständige Analogie mit den monoklinen Augiten. Auch für die rhombischen Pyroxene ist es sehr wahrscheinlich, daß der

Bestandteil b) das Aluminat $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2O_4$ ist. Was c) betrifft, so muß man beachten, daß rhombische Silikate, welche dem Ägirin, dem Jadeit und dem Spodumen entsprechen, unbekannt sind, sodaß es sehr wahrscheinlich ist, daß der Bestandteil c) das Metasilikat $\overset{III}{R}_2(SiO_3)_3$ ist. Die rhombischen Pyroxene bestehen also aus Metasilikaten von zwei- und dreiwertigen Elementen und aus einem Aluminat.

Auch für diese Mineralien sind die Tschermak'schen Silikate überflüssig. Einige der von Doelter erhaltenen Mischungen sind rhombisch, sodaß es nicht ausgeschlossen ist, daß Silikate $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2SiO_6$ eine Rolle in der Konstitution der rhombischen Pyroxene spielen. Man hätte dann einen vierten Bestandteil. Man darf aber nicht vergessen, daß es nicht bewiesen ist, ob die von Doelter dargestellten Substanzen bezüglich ihrer krystallographischen und optischen Eigenschaften der Enstatit-Hypersthenreihe angehören.

In meiner Mineralogia vesuviana habe ich bemerkt, daß der von mir in den Auswurfsblöcken des Vesuvausbruchs von 1906 entdeckte Enstatit eine Zusammensetzung besitzt, welche mit der Tschermak'schen Hypothese nicht in Einklang steht. Ich nahm daher als wahrscheinlich an, daß das Eisen ursprünglich im Mineral im zweiwertigen Zustand enthalten wäre, wie dies für andere pneumatolytische Mineralien der Fall ist, umsomehr, als die von Stella Starrabba ausgeführte Analyse unter dieser Voraussetzung der Formel $\overset{II}{R}SiO_3 . n\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2SiO_6$ entspricht. Nun ist zu bemerken, daß die Lage des vesuvischen Enstatit im Diagramm ganz normal ist, sodaß es wahrscheinlich ist, daß sein Gehalt an Ferrieisen ursprünglich ist. Wenn dies zutrifft, so stellt der vesuvische Enstatit eine sehr merkwürdige Varietät dar, welche durch ihren beträchtlichen Fe_2O_3-Gehalt und das fast vollständige Fehlen des Ferroeisens charakterisiert ist.

Babingtonit.

Dieses Mineral wird gewöhnlich als eine trikline Mischung von Metasilikaten von zwei- und dreiwertigen Elementen (Ca, Mg, $\overset{II}{Fe}$, $\overset{II}{Mn}$, $\overset{III}{Fe}$, Al, $\overset{III}{Mn}$) betrachtet. Es war interessant zu sehen, ob es auch die anderen Bestandteile enthält, welche eine wichtige Rolle in den rhombischen und monoklinen Pyroxenen spielen.

Die bekannten Babingtonitanalysen sind sehr wenige, sodaß die aus ihnen erhaltenen Resultate von weiteren analytischen Angaben modifiziert werden können. Für die Rechnungen wurden $\overset{III}{Fe}$, Al und eventuell $\overset{III}{Mn}$ zu $\overset{III}{R}$, Ca, $\overset{II}{Fe}$, $\overset{II}{Mn}$, Mg zu $\overset{II}{R}$ vereinigt. Die molare prozentische Zusammensetzung der besten Analysen ist in folgender Tabelle wiedergegeben.

Zahl	SiO_2	$\overset{III}{R}_2O_3$	$\overset{II}{R}O$	Analytiker und Vorkommen
I	55,3	4,5	40,2	C. F. Rammelsberg: Arendal (Popp. Ann. 1858, **103**, 306).
II	52,5	5,0	42,5	D. Forbes: Devonshire (Phil. Mag. 1869, **37**, 328).
III	54,1	4,7	41,2	F. Heddle: Sutherland (Min. Mag. 1883, **5**, 147).
IV	56,4	7,2	36,4	Jehn: Nassau (Popp. Ann. 1872, **144**, 594).
V	56,9	7,2	35,9	Klemm: Bessemerschlacke von Hörde in Westphalen (vgl. Hintze, **2**, 1171).
VI	57,94	6,25	35,81	S. Hillebrand: Arendal (vgl. chem. Zentralbl. 1914, **2**, 262).

Wenn wir von der Analyse Forbes', welche ziemlich entfernt von der Geraden liegt, die $\overset{II}{R}SiO_3$ mit $\overset{III}{R}_2(SiO_3)_3$ verbindet, absehen, so entsprechen alle andern Analysen ziemlich gut der Formel $\overset{II}{R}SiO_3 . n\overset{III}{R}_2(SiO_3)_3$, welche also bestätigt wird.

In den Fig. 3 und 4 sind die Babingtonitanalysen durch römische Zahlen gekennzeichnet. Sie liegen außerhalb des Feldes, welches von den dreiwertige Elemente enthaltenden Gliedern der Enstatit-Hypersthenreihe besetzt ist, und sie sind auch von den meisten, gewöhnlichen Augiten scharf getrennt. Es gibt aber Augite, welche eine Zusammensetzung besitzen, welche jener einiger Babingtonite nahe steht. Dies ist besonders für den von L. G. Eakins analysierten Augit von Golden King, Silver Cliff, Colo. (15) der Fall, welcher dem Babingtonit von Sutherland nahe steht. Der Augit aus dem Phonolith von Oberschaffhausen (18), welchen A. Knop untersuchte, liegt im Diagramm nicht weit von dem nassauischen Babingtonit und von den Krystallen aus der Schlacke von Hörde. Merkwürdig ist, daß der Augit von Oberschaffhausen und der Babingtonit aus Nassau auch in den Mengen der verschiedenen Bestandteile übereinstimmen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

	Augit von Oberschaffhausen.	Babingtonit von Nassau.
SiO_2	49,75	50,44
TiO_2	1,45	—
Al_2O_3	0,53	—
Fe_2O_3	13,23	17,01
FeO	9,66	7,49
CaO	16,72	19,90
MgO	4,55	1,45
MnO	1,09	3,22
Na_2O	2,26	—
H_2O	—	0,43
	99,24	99,94

Weil beide Analysen durch die Formel $\overset{II}{R}SiO_3 . n\overset{III}{R}_2(SiO_3)_3$ darstellbar sind, so könnte man denken, daß es sich um einen Polymorphiefall handelt.

Tatsächlich sind aber die Verhältnisse ganz andere, weil die chemische Konstitution beider Mineralien verschieden ist. Während $\overset{II}{R}SiO_3$ im Babingtonit eine Mischung von $CaSiO_3$, $MgSiO_3$ $FeSiO_3$, $MnSiO_3$ darstellt, haben wir im Augit das Doppelsalz $Ca(Mg, Fe, Mn)(SiO_3)_2$; ferner, statt des Silikates $Fe_2(SiO_3)_3$ des Babingtonit, findet sich im Augit die Verbindung $\overset{II\,III}{RR_2}(SiO_3)_4$ (im speziellen Fall des Augit von Oberschaffhausen $(Na_2, Ca)\overset{III}{Fe_2}SiO_3)_4$).

Aus diesem Beispiele geht klar hervor, daß ein Babingtonit und ein Augit mit gleicher Zusammensetzung nicht im Verhältnis der Polymorphie stehen, weil sie zwei Mischkrystalle verschiedener Komponenten darstellen.

Dagegen bestehen Al- und $\overset{III}{Fe}$-führende Enstatit-Hypersthene und Babingtonit aus denselben Bestandteilen, sodaß beide im Verhältnis der Polymorphie stehen. Es ist aber zu bemerken, daß die triklinen Mischkrystalle beträchtliche Ca-Mengen enthalten können, während dieses Element in der Reihe Enstatit-Hypersthen immer ganz untergeordnet ist.

Frau S. Hillebrand hat den Babingtonit als ein Doppelsalz $2\,Si_3Ca_2O_8 + Si_2Fe_2CaO_8$ betrachtet, welches gewöhnlich von einer geringen Menge des ersten Silikats begleitet wird. Diese Ansicht scheint mir sehr wenig wahrscheinlich, weil die innigen krystallographischen Beziehungen, welche zwischen Babingtonit und Rhodonit bestehen, gegen die Existenz einer Verbindung $Si_3Ca_2O_8$ im Babingtonit sprechen. Die Lage, welche den Babingtonitanalysen im Diagramm zukommt, zeigt, daß die einfachste Annahme, um die Zusammensetzung dieses Minerals zu erklären, die oben angegebene ist.

Zusatz. Aus der ersten Nummer des chemischen Zentralblattes dieses Jahres (S. 22) erfahre ich, daß Herr G. Tschermak seine frühere Ansicht über die Konstitution der monoklinen Augite verteidigt hat (Tschermak's min. u. petr. Mitt. [2], 32, 250). Meine Bemerkungen über die Abhandlung Boeke's stimmen zum Teil mit jenen Tschermak's überein, weil ich schon vor Tschermak gezeigt hatte, daß die Augite nicht Mischkrystalle von SiO_2, CaO, $(Mg, Fe, Mn)O$ und $(Al, \overset{III}{Fe}, Cr)_2O_3$ sein können, und daß sie zweifellos die Verbindung $Ca(Mg, Fe, Mn)(SiO_3)_2$ (Diopsid-Hedenbergit) enthalten. Herr Tschermak will aber immer seine Deutung der Augitzusammensetzung behalten und glaubt, daß die Berechnung geeigneter ist als die graphische Darstellung, um zur Erkennung der anzunehmenden Verbindungen zu führen. Ich muß jedoch bemerken, daß gerade die von mir angestellten Berechnungen (S. 144) unzweideutig gezeigt haben, daß die Augite nicht als Mischungen von Diopsid-Hedenbergit und Tschermak'schen Silikaten $\overset{II\,III}{RR_2}SiO_6$ betrachtet werden können, und daß gerade die Berechnungen zu ganz anderen Schlußfolgerungen führen.

Turin, mineralogisches Institut der k. Universität (Palazzo Carignano).

IX. Krystallographische Untersuchung einiger Pfälzer Mineralien.

Von

H. Steinmetz und **B. Goßner** in München.

(Mit 3 Textfiguren.)

Im folgenden wollen wir die Ergebnisse gelegentlicher krystallographischer Beobachtungen an Pfälzer Mineralien zusammenstellen. Wenn die mitzuteilenden Resultate auch nur mehr zufällig im Laufe der letzten Zeit sich ergaben, so stehen sie doch in einem gewissen Zusammenhang miteinander, insofern als sie sich auf Minerallagerstätten beziehen, welche geologisch und geographisch zusammengehören. Es sind dies die Quecksilber und Schwerspatlagerstätten der Rheinpfalz. Die untersuchten Quecksilbermineralien, Zinnober, Amalgam, Quecksilberhornerz entstammen den eigentlichen Quecksilberlagerstätten, während die Barytkrystalle in der Hauptsache aus Schwerspatgängen stammen. Aber zwischen den beiden Typen von Lagerstätten der Rheinpfalz bestehen offenbar an manchen Orten nahe Beziehungen. So sind am Königsberg beide Arten in innigster Verbindung mit demselben Gestein, einem Porphyr. Die eigentlichen Quecksilbererze haben hier als Begleiter vielfach Baryt, während anderseits die dortigen Barytgänge auch etwas Zinnober führen. Die Untersuchung soll einen kleinen Beitrag zur mineralogischen Charakteristik dieser Art von Minerallagerstätten liefern.

Quecksilbermineralien von Moschel-Landsberg[1]).

Zinnober.

Die im folgenden beschriebenen Zinnoberkrystalle sind den von G. v. Rath[2]) vom gleichen Fundort beschriebenen sehr ähnlich; am meisten Interesse dürfte ein einfacher, linksdrehender Krystall bieten, da an ihm

1) Von H. Steinmetz, Krystalle aus der Sammlung der k. b. geol. Landesanstalt.

2) Niederrhein. Ges. Bonn 1883, **45**, 122; Ref. diese Zeitschr. **9**, 567.

die Flächenverteilung klarer erkannt werden konnte, als an den meistens vorkommenden Durchwachsungszwillingen.

Beobachtete Formen: a) an einem linksdrehenden einfachen Krystall: $c\{0001\}$, $m\{10\bar{1}0\}$.

Positive Rhomboëder: $g\{10\bar{1}2\}$, $h\{20\bar{2}3\}$ beide mit schmalen Flächen, $R\{10\bar{1}1\}$ schmal, aber gut glänzend, $l\{40\bar{4}3\}$, $n\{20\bar{2}1\}$ und $\omega\{30\bar{3}1\}$ ziemlich gut ausgebildet, $q\{40\bar{4}1\}$ sehr schmal.

Negative Rhomboëder: $\varDelta\{01\bar{1}1\}$ sehr untergeordnet, $n'\{02\bar{2}1\}$ besonders groß, $\nu\{08\bar{8}3\}$ schmal, $\omega'\{03\bar{3}1\}$ schmal und nicht sehr glänzend, $q'\{04\bar{4}1\}$ groß und glänzend, $\pi'\{06\bar{6}1\}$ schmal; von q' zieht sich bis zu den Prismenflächen ein nahezu ununterbrochenes Band von Reflexen, ohne daß aber, außer π', einzelne Formen besonders ausgezeichnet wären.

Trigonale Bipyramiden: Nur die Fläche $(2\bar{1}\bar{1}1)$ einer linken Bipyramide war an dem Krystall vorhanden.

Trapezoëder: Ein rechtes negatives Trapezoëder war mit der Fläche $(3.\bar{2}.\bar{1}.2)$ vorhanden.

b) an den Durchwachsungszwillingen: Da an diesen Krystallen eine optische Bestimmung der einzelnen flächentragenden Krystallteile als rechts- oder linksdrehend nicht möglich war, so wurde das vorherrschende Rhomboëder $h\{20\bar{2}3\}$ als positiv angenommen. Dann ergaben sich folgende Formen: $c\{0001\}$, $m\{10\bar{1}0\}$.

Positive Rhomboëder: $\mathfrak{y}\{3.0.\bar{3}.10\}$ schlecht ausgebildet und schmal, $d\{10\bar{1}3\}$ schmal, $g\{10\bar{1}2\}$ schmal aber gut spiegelnd, $h\{20\bar{2}3\}$ vorherrschend, $i\{40\bar{4}5\}$ untergeordnet, $R\{10\bar{1}1\}$ besonders vollkommen spiegelnd, $l\{40\bar{4}3\}$, $n\{20\bar{2}1\}$.

Negative Rhomboëder: $\mathfrak{y}'\{0.3.\bar{3}.10\}$ untergeordnet, $g'\{01\bar{1}2\}$ schmal aber gut spiegelnd, $h'\{02\bar{2}3\}$ klein, $\varDelta\{01\bar{1}1\}$ klein; schmal: $\varphi\{05\bar{5}2\}$, $\vartheta\{0.10.\bar{10}.3\}$, $t'\{08\bar{8}1\}$, $\sigma\{0.10.\bar{10}.1\}$.

Trigonale Bipyramiden: Von der vorherrschenden Form h ausgehend, wurden öfters die rechts erscheinenden Flächen beobachtet: von $x\{22\bar{4}5\}$, $y\{22\bar{4}3\}$, $u\{11\bar{2}1\}$, $\xi\{22\bar{4}1\}$.

Trapezoëder wurden nicht beobachtet.

	Berechnet nach Schabus:	Einf. Krystall von Moschel-Landsberg:	Zwillinge von Moschel-Landsberg und Potzberg[1]):
$\mathfrak{y}:c = (3.0.\bar{3}.10):(0001)$ =	$21^\circ 38\frac{1}{2}'$	—	20—22°
$d:c = (10\bar{1}3):(0001)$ =	$23\ \ 47\frac{1}{2}$	—	ca. $23\frac{1}{2}$
$g:c = (10\bar{1}2):(0001)$ =	$33\ \ 28\frac{1}{2}$	$33^\circ 34'$	$33^\circ 27'$
$h:c = (20\bar{2}3):(0001)$ =	$41\ \ 24$	$41\ \ 19$	$41\ \ 23$
$i:c = (40\bar{4}5):(0001)$ =	$46\ \ 37$	—	$47\ \ \ 0$

1) Ein von Potzberg stammender Krystall unterschied sich nur durch etwas größere Ausbildung der Basis von denen von Moschel.

		Berechnet nach Schabus:	Einf. Krystall von Moschel-Landsberg:	Zwillinge von Moschel-Landsberg und Potzberg:
$R:c =$	$(10\bar{1}1):(0001) =$	52° 54¼′	52° 54′	52° 49′
$l:c =$	$(40\bar{4}3):(0001) =$	60 26½	60 18	60 22
$n:c =$	$(20\bar{2}1):(0001) =$	69 17	69 12	69 13
$\varphi:c =$	$(05\bar{5}2):(0001) =$	73 10	—	73 24
$\nu:c =$	$(08\bar{8}3):(0001) =$	74 10	74 11	—
$\omega:c =$	$(30\bar{3}1):(0001) =$	75 51	76 25	—
$\vartheta:c =$	$(0.10.\bar{10}.3):(0001) =$	77 13	—	77 19
$q:c =$	$(40\bar{4}1):(0001) =$	79 18	79 24	—
$\pi':c =$	$(06\bar{6}1):(0001) =$	82 49	82 54	—
$t':c =$	$(08\bar{8}1):(0001) =$	84 36	—	84 35
$\sigma:c =$	$(10.0.\bar{10}.1):(0001) =$	85 40½	—	85 28
$x:c =$	$(22\bar{4}5):(0001) =$	42 29	—	42 35
$y:c =$	$(22\bar{4}3):(0001) =$	56 47	—	56 45
$u:c =$	$(11\bar{2}1):(0001) =$	66 25	66 20	66 25
$\xi:c =$	$(22\bar{4}1):(0001) =$	77 41	—	77 40
$w:c =$	$(3\bar{2}\bar{1}2):(0001) =$	60 15	60 14	—

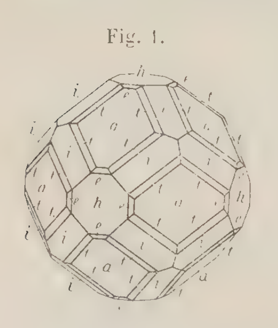
Nach der Messung wurde aus dem einfachen Krystalle eine Platte parallel der Basis geschliffen. Die Beobachtung der Veränderung der Ringe (der Interferenzfigur) beim Drehen des oberen Nikols, sowie beim Einschalten einer $\frac{1}{4}\lambda$-Platte ergaben Linksdrehung. Im ersten Fall erweiterten sich die Ringe beim Linksdrehen, im zweiten Fall entstand eine Linksspirale.

Basisplatten der Zwillinge zeigten z. T. Spiralen, ein Beweis, daß rechts und links drehende Krystalle miteinander verwachsen waren.

Silberamalgam.

Gut spiegelnde Krystalle von vorherrschend rhombendodekaëdrischem Habitus mit $h\{100\}$, $i\{211\}$, kleinem $e\{210\}$, manchmal $o\{111\}$. Bemerkenswert ist ein fast allseitig ausgebildeter Krystall mit leider unvollkommen glänzenden Flächen. Er zeigt die Kombination: $a\{110\}$, $h\{100\}$, $i\{211\}$, $e\{210\}$, $t\{541\}$. (Fig. 1.) Die Form t ist anscheinend noch nicht beobachtet worden[1]). An einigen Krystallen finden sich undeutliche Abstumpfungen zwischen zwei i-Flächen der Form $\{332\}$ entsprechend, doch waren diese Flächen nicht meßbar.

Fig. 1.



	Berechnet:	Gefunden:
$t:i = (415):(112) =$	19° 6½′	19° 22′
$h:e = (100):(210) =$	26 34	26 30.

1) Vgl. Hintze, Handb. d. Min. **1**, 322.

Quecksilberhornerz.

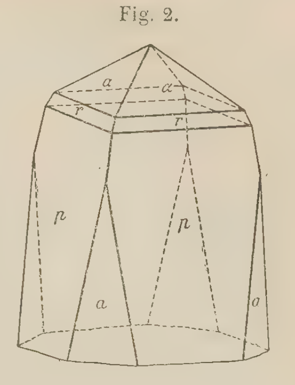


Fig. 2.

Zur Bestimmung lagen einige lose Krystalle mit sehr schlecht ausgebildeten Flächen vor. Sie waren sehr ähnlich der von Websky[1] an Krystallen von Ober-Moschel beobachteten Kombination: $a\{100\}$, $p\{331\}$, $r\{111\}$, $\alpha\{113\}$, prismatisch nach a, bzw. spitzpyramidal nach p. (Fig. 2.)

	Berechnet:	Gefunden:
$\alpha:\alpha = (113):(1\bar{1}3) =$	52° 57′	52° 43′
$r:r = (111):(\bar{1}\bar{1}1) =$	135 22	ca. 135
$p:p = (331):(\bar{3}\bar{3}1) =$	164 25	165 6.

Baryt vom Königsberg[2].

Die im folgenden beschriebenen Schwerspatkrystalle wurden mir schon vor längerer Zeit von Herrn Oberbergrat L. v. Ammon[3]) zur Untersuchung übergeben. Ausbildungsweise und Flächenreichtum ließen es nicht ganz überflüssig erscheinen, gelegentlich einmal hierüber Mitteilung zu machen.

Die Krystalle stammen aus dem sogenannten Bruderborner Schwerspatgang am Königsberg bei Wolfstein (Pfalz). Das Nebengestein des Ganges ist Porphyr. Begleitmineralien sind Psilomelan, Brauneisenerz, Quarz und etwas Zinnober. Gut ausgebildete Krystalle bilden hier gelegentlich nur Quarz und Schwerspat. Die Krystalle des ersteren zeigen bipyramidale Ausbildung und sind zu Drusen angeordnet. Die Barytkrystalle sind nach den Beobachtungen an einem Handstück in Gruppen stängeliger Individuen vereinigt.

Außer Schwerspatgängen sind noch andere Mineralgänge im Gebiete des Königsberges in bemerkenswerter Zahl vorhanden. Nach dem Bericht von L. v. Ammon (l. c.) durchziehen insbesondere noch fünf Hauptgänge von Quecksilbererz den Porphyr. Baryt bildet hier ein nicht unwichtiges Begleitmineral neben Quarz und Eisenerzmineralien. Paragenetisch scheinen also die beiden Haupttypen von Gängen am Königsberg einander nahezustehen.

Die untersuchten Barytkrystalle wurden durch Messung des Winkels der optischen Axen ($2E =$ ca. 63°) identifiziert. Sie sind fast wasserhell und nahezu farblos. Anhaftende Zinnoberteilchen vermochten eine schwach rötliche Tonung hervorzurufen. Die gemessenen Krystalle selbst waren nur an einem Ende ausgebildet, am anderen dagegen aufgewachsen.

1) Sitzungsber. d. Akad. Wissensch. Berlin 1877, 467 (19. Juli). Hintze, Handb. **1**, 2335.

2) Von B. Goßner.

3) Erläuterungen zu dem Blatte Kusel (Nr. XX) der geognostischen Karte des Königreichs Bayern. 1910, 128.

In krystallographischer Hinsicht machen Flächenreichtum und Habitus den Baryt vom Königsberg bemerkenswert. (Fig. 3.)

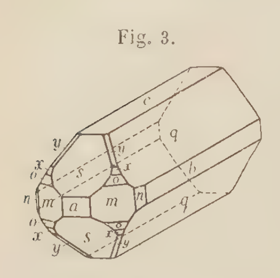


Fig. 3.

Es wurden an dem Mineral die folgenden Formen beobachtet: $q\{011\}$, $s\{102\}$, $c\{001\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$, $n\{130\}$, $o\{111\}$, $x\{112\}$, $y\{113\}$, $z\{114\}$.

Von diesen Formen sind $q\{011\}$, $s\{102\}$, $c\{001\}$ und $a\{100\}$ immer vorhanden und bestimmen den bemerkenswerten Habitus der Krystalle. Dieser entspricht in hohem Maße der Ausbildungsweise der sizilianischen Cölestinkrystalle. Unsere Barytkrystalle sind durch Vorherrschen von q in der Richtung der a-Axe langgestreckt, mit $s\{102\}$ an den Enden. $c\{001\}$ erreicht ebenfalls eine beträchtliche Größe. $a\{100\}$ ist vertikal gestreift und erreicht eine geringere Ausdehnung.

Fast immer findet sich $m\{110\}$, mit ziemlich starker horizontaler Streifung. Auch $b\{010\}$ beobachten wir häufig und zwar in beträchtlicher Ausdehnung der Flächen. Diese erscheinen zwar nicht so glänzend, wie die sonstigen Krystallflächen, und sind auch mehr oder minder stark vertikal gestreift, erweisen sich aber doch als sehr gut geeignet für die Messung.

Auch die Flächen von $n\{130\}$ sind wohl entwickelt und gut meßbar.

Die geringste Größe erreichen die Pyramidenformen. $o\{111\}$ und $x\{112\}$ treten an einzelnen Krystallen mit kleinen, aber sehr gut spiegelnden Flächen auf. Noch kleiner sind die Formen $y\{113\}$ mit ganz schmalen langgezogenen Flächen (in der Figur etwas breiter gezeichnet) an der Kante [102 : 011] und $z\{114\}$, welche an der Fig. 3 zwischen y und c mit winzigen Flächen erscheinen würde. Aber selbst diese beiden letzteren, nur schwächer entwickelten Formen konnten noch befriedigend durch die Messung sichergestellt werden.

Die folgende Tabelle enthält die goniometrischen Daten, welche die eigentliche Grundlage für die Ableitung der genannten Formen bilden. Die berechneten Werte beziehen sich auf das Axenverhältnis des Schwerspats nach Helmhacker, nämlich $a:b:c = 0{,}8152:1:1{,}3136$; daneben stehen die beobachteten Werte, soweit sie zur Begründung der mitgeteilten Formen ausreichend sind.

	Beobachtet:	Berechnet:
$a:m = (100):(110)$	$= 39^\circ\ 9'$	$39^\circ 11'$
$a:n = (100):(130)$	$= 67\ 50$	$67\ 46$
$o:c = (111):(001)$	$= 64\ 17$	$64\ 19$
$x:c = (112):(001)$	$= 46\ \ 7$	$46\ \ 7$
$y:c = (113):(001)$	$= 35\ 10$	$34\ 43$

	Beobachtet:	Berechnet:
$z : c = (114) : (001)$	$= 27°18'$	$27°17'$
$s : x = (102) : (112)$	$= 27\ \ 2$	$27\ \ 7$
$s : o = (102) : (111)$	$= 39\ \ 5$	$39\ \ 5$
$o : q = (111) : (011)$	$= 44\ 24$	$44\ 19$

Baryt von Roßwald am Stahlberg. Eine ähnliche Charakteristik wurde an anderen Pfälzer Schwerspatkrystallen, welche von Zinnober begleitet sind, beobachtet.

Ein loser Krystall von Roßwald (aus der Sammlung der bayrischen geologischen Landesanstalt) ist durch Vorherrschen von {011} ebenfalls prismatisch in der Richtung der a-Axe verlängert. An den Seitenkanten dieses Prismas erscheinen langgestreckte schmale, glänzende Flächen von {001} und {010}; die Endigung bilden große Flächen von {102}. Mit einer einzelnen sehr schmalen Fläche tritt {113} auf. Den Flächen des Krystalles sind z. T. kleine Zinnoberkrystalle angewachsen.

Wenig anders geartet sind die zahlreichen farblosen Krystalle einer Druse von demselben Fundort. Die Form c{001} erreicht hier eine größere Ausdehnung und so erscheinen die in der Richtung der a-Axe verlängerten Krystalle mehr dicktafelig. Neben q und s findet sich fast immer noch a{100}, während b{010} höchstens ganz schmal erscheint. Dagegen erreichen Flächen von {113} gelegentlich eine bemerkenswerte Ausdehnung; sie sind jedoch weniger lebhaft im Glanz als die Hauptflächen. Von den übrigen oben genannten Formen tritt deutlich nur noch bisweilen {110} mit kleinen Flächen auf.

X. Auszüge.

1. N. A. Orlow (in Pjatigorsk): **Analysen einiger Silikate aus der Gegend von Pjatigorsk** (Annuaire géol. et minéral. d. l. Russie 1911, **13**, 21—32).

I. Analyse eines Borsilikates vom Berge Maschuk.

Das Mineral wurde auf Trümmerhalden des Berges gefunden. Körnig-krystallin, schwarz, stellenweise ins graue, einige Körner fast farblos. Strich weiß. Härte $5^1/_2$. Spez. Gewicht 3,01. V. d. L. braust es leicht auf und schmilzt zu grünlicher Emaille. Unvollständig zersetzbar in Säuren. Zusammensetzung als Mittel aus mehreren Bestimmungen:

SiO_2 . . .	41,43
B_2O_3 . . .	12,48
Al_2O_3 . . .	2,49
Fe_2O_3 . . .	5,05
CaO . . .	32,21
MgO . . .	0,40
Na_2O . . .	1,83
K_2O . . .	0,24
H_2O . . .	3,85
	99,98

Außerdem wurden gefunden: 0,07% F und 0,15% TiO_2.

Hieraus die Formel

$$Na_2SiO_3 + 3(Al, Fe)_2(SiO_3)_3 + 11\,CaB_2O_4 + 24\,CaSiO_3 + 13\,H_2O.$$

II. Analysen porphyrartiger Feldspateinsprenglinge in Gesteinen der Lakkolithe von Pjatigorsk.

Analysiert wurden Feldspateinsprenglinge aus Beschtaniten.

Die erste Tabelle enthält Mittelwerte, bei denen BaO unbestimmt geblieben ist und sich im CaO befindet.

1. Fleischroter Orthoklas aus Gneis vom Flusse Alikonowka bei Kisslowodsk.
2. Feldspat aus dem Gestein des Berges Raswalka (Trümmerhalden auf der SO-Seite des Berges).
3. Feldspat aus dem Trümmergestein des Berges Tupaja.
4. Einsprenglinge aus dem Porphyr des Berges Beschtan (nördliche Trümmerhalde).

	1.	2.	3.	4.
SiO_2	64,56	67,28	65,44	67,68
Al_2O_3	18,33	18,92	21,20	18,50
CaO	2,51	1,07	0,42	0,64
MgO	1,25	0,71	0,22	0,41
K_2O	8,45	7,99	7,72	7,23
Na_2O	3,26	4,92	4,77	4,80
Fe_2O_3	0,69	—	—	—
FeO	—	—	—	0,14
H_2O	—	—	—	0,40
	99,05	100,89	99,77	99,80

Neuere Analysen beziehen sich auf folgende Vorkommen:

1. Gestein des Berges Raswalka (2. Probe).
2. Nördlicher Abhang des Berges Beschtan (2. Probe).
3. SO-Seite des Berges Sheleshnaja.
4. Felsen Orlinaja am Beschtan (3. Probe; schwererer Teil vom spez. Gewichte 2,667).
5. Felsen Orlinaja am Beschtan (3. Probe; leichterer Teil).
6. Berg Sheleshnaja (2. Probe; schwererer Teil vom spez. Gewichte 2,662).
7. Berg Sheleshnaja (2. Probe; leichterer Teil vom spez. Gewichte 2,566).
8. Berg Medowka. Zum Teil Mittelwerte.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
SiO_2	—	67,64	unbestimmt	65,93	67,25	65,95	67,51	67,09
Al_2O_3	—	19,21	19,98	22,24	19,52	20,89	20,01	20,65
BaO	0,74	0,71	0,87	0,53	0,89	0,75	1,05	unbestimmt
CaO	—	0,49	1,38	0,85	unbestimmt	1,10	0,57	0,67
MgO	—	unbestimmt	0,28	0,07	»	0,32	0,18	unbestimmt
K_2O	5,91	5,05	7,43	4,32	6,07	5,25	6,52	»
Na_2O	6,72	7,62	5,48	7,11	6,20	6,79	4,21	»
		100,72		101,05	99,93	101,05	100,05	

In diesen Feldspäten fehlt das Strontium.

III. Analysen von Biotiten.

Aus den Gesteinen der Berge Raswalka (1), Tupaja (2), Sheleshnaja (3) und Solotoj Kurgan (4). Zum Teil Mittelwerte.

	1.			2.		3.		4.		
SiO_2	41,72			40,06		44,81		44,13		
F	0,96			0,86		0,64		0,55		
Al_2O_3	16,83			15,24		8,00		14,15		
Fe_2O_3	16,60	35,14	19,94	20,29	34,40	11,76	25,30	9,05	29,89	14,89
FeO	4,30					13,54		5,92		
MgO	14,07			10,92		10,21		14,25		
CaO	1,31			1,05		1,33		2,10		
Na_2O	1,87			1,89		1,44		1,14		
K_2O	1,59			6,65		6,54		6,15		
BaO	—			—		0,21		—		
H_2O	1,23			4,26		1,25		1,51		
	100,48			101,22		99,73		98,95		

Im Biotit vom Berge Tupaja wurden kolorimetrisch 2,39 % TiO_2 bestimmt. In anderen Analysen findet sich Ti in R_2O_3.

Ref.: Wold. Isküll.

2. **P. J. Grischtschinsky** (in Kiew): **Krukowscher Meteorit** (Annuaire Géol. et Min. d. l. Russie 1912, **13**, 72—76; französ. Resumé).

Verf. berichtet über einen in der Umgegend des Dorfes Kruki (33—35 Werst von Bragin) im Gouv. Minsk gefundenen Meteoriten, der für das mineralogische Kabinett der Universität Kiew angekauft wurde. Der Meteorit wiegt 183 Kilogramm. Vor näheren Untersuchungen kann nicht festgestellt werden, ob der Meteorit einen Teil des 1810 gefundenen Braginschen Meteoriten darstellt, oder ob er 1892 oder 1893 gefallen ist, wie es nach den Angaben eines Bauern der Fall sein könnte.

Ref.: Wold. Isküll.

3. **L. L. Iwanow** (in Jekaterinoslaw): **Nochmals über den sogenannten »Braginschen« Meteoriten** (Ebenda, 111—114; französ. Resumé).

Verf. hat von Oppokow erhaltene Stücke des im vorhergehenden Referat angezeigten Krukowschen Meteoriten (56,9 Gramm) untersucht und gefunden, daß er einen Pallasit von typischer Struktur darstellt. Im Olivin [1]) wurden unter dem Mikroskop nadelige, parallel zueinander orientierte Einschlüsse beobachtet, über die schon G. Rose im Braginschen Meteoriten berichtet hat.

Spez. Gewicht des metallischen Teiles 7,49. Seine Analyse ergab:

	Iwanow	Inostranzew 1869 für den Braginschen Meteoriten
Fe	88,58	88,18
Ni	8,38	8,04
Co	1,07	0,51
Mn	—	0,75
Sn, Cu	—	Spuren
Cr	—	0,48
Mg	1,12	0,51
Ca	Spuren	—
SiO_2	0,47	0,03
S	anwesend	0,30
C	—	0,71
Unlösl. Rückstand	9,39	0,28
	100,01	99,79

Aus den Untersuchungen geht hervor, daß der Krukowsche Meteorit wie auch alle in Kuzowka und Kruki gefundene Stücke einem und demselben, dem sogenannten Braginschen Meteoriten, angehören.

Ref.: Wold. Isküll.

4. **N. A. Orlow** (in Pjatigorsk): **Über die Zusammensetzung des Datoliths vom Berge Maschuk und über die Methoden der Bestimmung von Borsäure in Mineralien** (Ebenda, 146—148).

Verf. erhielt von Bergingenieur Langwagen Stufen krystallisierten Datoliths, dessen Analyse als dichte Substanz im Referat Nr. 6 angegeben wird.

1) Vgl. Ref. 40, S. 202.

	Graue Krystalle: (Mittelwerte)	Weiße Krystalle: (Mittelwerte)
SiO_2	42,41	37,25
B_2O_3	16,18	21,26
TiO_2	0,14	—
CaO	32,90	36,41
MgO	0,12	0,15
Fe_2O_3	1,78	0,19
Al_2O_3	1,45	—
Na_2O	0,21	—
K_2O	0,01	—
H_2O	5,02	5,24
	100,22	100,50

Die weißen Krystalle sind folglich reiner Datolith. Ob die grauen Krystalle und die früher analysierte dichte Substanz aus unreinem Datolith bestehen oder als neue Mineralspezies anzusehen sind, kann nur eine mineralogische Untersuchung entscheiden.

Die Datolithadern im Sedimentgestein haben sich wahrscheinlich bei der Fumarolentätigkeit, als deren Nachfolger die heißen H_2S-Quellen von Pjatigorsk angenommen werden, gebildet. In dieser Hinsicht ist von Bedeutung, daß das Wasser der Quellen Bor in bedeutenden Mengen enthält.

Über die Bestimmung der Borsäure bemerkt Verf., daß die Destillation der Alkalischmelze mit Methylalkohol und Salz- oder Schwefelsäure in Ätzkali und danach folgende Bestimmung des Bors als KBF_4 oder durch Titration die beste Methode ist.

Nicht weniger genau ist die gewöhnliche Bestimmung als KBF_4, es muß aber mit Vorsicht gearbeitet werden.

Einmaliges Schmelzen und darauffolgendes Auslaugen führen nicht das ganze Bor in Lösung über. So blieb beim Datolith $^1/_5$ bis $^1/_4$ der gesamten Borsäure unausgelaugt. Verf. löste den Rückstand in schwacher Salz- oder Schwefelsäure, fällte mit K_2CO_3, vereinigte das alkalische Filtrat mit dem wässerigen Auszuge und bestimmte Bor als KBF_4.

Als rationell wird auch eine neue von Wherry vorgeschlagene Titrationsmethode betrachtet.

Ref.: Wold. Isküll.

5. S. P. Popow (in Nowo-Alexandria): **Zur Krystallographie des Datoliths vom Karadagh** (Annuaire Géol. et Min. d. l. Russie 1911, 13, 156—157; französ. Resumé).

An einer von Frl. E. Revoutzky vom Berge Karadagh in der Krim überreichten Datolithdruse hat Verf. drei Ausscheidungsgenerationen festgestellt: 1. dichter Calcit, 2. Datolithkrystalle und 3. einzelne gut ausgebildete Calcitkrystalle.

Der teils farblose, teils milchweiße Datolith ist flachtafelig, wodurch sich dieser Typus der Krystalle stark von den früher vom Karadagh bekannten Krystallen unterscheidet.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $g\{110\}$, $x\{101\}$, $\xi\{\bar{1}01\}$, $M\{011\}$, $o\{021\}$, $\varepsilon\{\bar{1}11\}$, $\gamma\{221\}$, $\alpha\{\bar{2}21\}$ und $y\{241\}$.

Die Formen o, ξ, γ, α und y sind für dieses Vorkommen neu.

Ref.: Wold. Isküll.

6. P. N. Tschirwinsky (in Nowotscherkassk): **Datolith vom Berge Maschuk bei Pjatigorsk** (Annuaire Géol. et Min. d. l. Russie 1911, **13**, 166—174; russ. und französ.).

Verf. hat an dem von Orlow (s. Ref. 4) analysierten dichten Borsilikat Untersuchungen vorgenommen und beweist durch die Bestimmung der optischen Konstanten, daß Datolith vorliegt. Der Datolith ist durch klastischen Quarz (zuweilen mit Apatiteinschlüssen), Calcit, Eisenglanz, Erze, Plagioklas und andere Mineralien verunreinigt.

Ref.: Wold. Isküll.

7. A. D. Stopnewitsch (in Stawropol): **Naturgas** (Ebenda, 197—205).

Verf. gibt ein Verzeichnis der über Erdgas erschienenen Literatur an.

Ref.: Wold. Isküll.

8. W. M. Timofejew (in Petersburg): **Die Chalcedone der Insel Suisaari** (Trav. Soc. Natur. de St. Pétersb. Sect. Géol. et Min. 1911, **35**, 157—174; deutsch. Resumé).

Verf. untersuchte die faserigen Varietäten der Kieselsäure, die als Ausfüllungsprodukte der Mandelsteinporen auf Suisaari (Onegasee) auftreten, auf ihre strukturellen Besonderheiten und ihr Verhältnis zum Quarz.

Bei starken Vergrößerungen erscheinen die Fasern als Komplexe von durchschnittlich 0,0088 mm großen Körnern, die eine mehr oder minder gleichartige optische Orientierung aufweisen. Eine gewisse Differenz in der Orientierung übereinanderliegender Körner, die durch verschieden starke und in verschiedenem Sinne geschehene Drillung der Fasern hervorgerufen wird, wirkt auf die optische Figur derart, daß sie zuweilen anomal zweiaxig erscheint. Die Einaxigkeit des Chalcedons bestätigt die Anwendung der von B. Popow vorgeschlagenen Drehmethode. Die völlige Identität des Chalcedons bzw. Quarzins mit Quarz wird auch durch die gleiche Licht- und Doppelbrechung bestätigt, so daß es sich nur um Stukturvarietäten des Quarzstoffes handelt. Zur Vergleichung der Doppelbrechung erschien ein von B. Popow vorgeschlagener, sehr flacher Gips- oder Quarzkeil geeignet.

In verschiedenen Sphärolithen kann verschiedensinnige Drillung nachgewiesen werden. Manchmal existieren Systeme von Schichten, die aus isotropen Partien verschiedensinnig gedrehter Fasern zusammengesetzt sind.

Häufig weisen die Sphärolithe eigenartige zonare Struktur mit innerhalb jeder Zone sich ändernder Doppelbrechung auf. Der Übergang zum Quarz wird durch eine besondere guirlandenartige Zone von gezähnelten, an Quarz-Rhomboëder erinnernden Krystallen vermittelt, die unmerklich wie in Quarz, so auch in Quarzin übergehen.

Ref.: Wold. Isküll.

9. A. N. Tschurakow (in Petersburg): **Über die Struktur und das Wachstum von röhrigen Stalaktiten** (Ebenda, 175—209; französ. Resumé).

Verf. untersuchte Stalaktiten, die sich an Gewölben der Rjurik-Festung in Staraja Ladoga (1116 erbaut) und der Festung Schlüsselburg (Gouv. St. Petersburg), an der vor 7—8 Jahren erbauten Troitzkybrücke in Petersburg und an Mauerwerken im Kurorte Dinar unweit Saint-Paolo in der Bretagne gebildet hatten.

An der Bildung der Stalaktiten unter der Troitzky-Brücke hat Verf. eingehende Beobachtungen vornehmen können.

Es wird festgestellt, daß die seltsame Struktur der Stalaktiten an Bauwerken von Beziehungen zwischen Zufluß der Lösung und ihrer Verdunstung abhängt. Chemische Bestandteile der Lösung üben gewiß auch ihren Einfluß aus, bestimmen aber die Grundzüge der Struktur nicht.

Alle Wachstumsformen der Stalaktiten werden auf drei Haupttypen zurückgeführt:

1. **Stalaktitkrystalle:** Das Wachstum eines solchen Individuums wird durch das Vorherrschen von Krystallisationskräften charakterisiert; es bildet sich bei langsamer und gleichmäßiger Zufuhr von Lösung und ihrer gleichmäßigen Verdunstung.

2. **Röhriger Stalaktit:** Bildet sich unter Vorherrschen anfänglich der Schwerkraft und Oberflächenspannung, dann der Krystallisationskräfte bei reicher Flüssigkeitszufuhr und langsamem Verdunsten.

3. **Häutig-röhriger Stalaktit:** Dieser bildet sich an Bauwerken bei stark vorwiegender Wirkung der Schwerkraft und Oberflächenspannung. Seine Form entsteht bei schneller und ungleichmäßiger Zufuhr und rapider Verdunstung der Lösung.

Die Klassifikation hält Verf. für eine schematische und weist hiermit auf ein Prinzip hin, das der Klassifikation der Stalaktiten zugrunde gelegt werden kann.

Ref.: Wold. Isküll.

10. W. M. Timofejew (in Petersburg): **Über schraubenartigen Bau bei Silikaten** (Trav. Soc. Natur. de St. Pétersb. Sect. Géol. et Min. 1911, **35**, 211—216; deutsch. Resumé).

Bei der Untersuchung von Mandelsteinen (siehe d. Ref. 8) beobachtete Verf. feinfaserige grünliche Sphärolithe, die entweder den in Mandeln eingeschlossenen Chalcedon umgaben, oder in ihm eingebettet lagen. Die Fasern sind gedrillt und zwar um die optische Normale.

Am Mineral selbst wurde festgestellt, daß es v. d. L. zu einer schwarzen Perle schmilzt und von Salzsäure nicht angegriffen zu werden scheint. Mikrochemisch sind Si, Fe, Ca, Mg nachweisbar. Spez. Gewicht 3,172. Pleochroïsmus: β-graugrün, γ und α strohgelb; $\beta > \gamma = \alpha$. $2V = 64^{\circ}$. Der mittlere Brechungsindex liegt zwischen 1,634 und 1,648. Ziemlich starke positive Doppelbrechung. Auslöschung parallel der Faseraxe.

Auf Grund seiner Eigenschaften wird das Mineral nahe zum Gedrit gestellt.

Da Verf. auch an einem Chlorit die Drillungserscheinung beobachten konnte, so meint er, daß der schraubenartige Aufbau verschiedenen Mineralien zukommen kann.

Ref.: Wold. Isküll.

11. W. A. Silbermüntz (in Petersburg): **Über einige Mineralien aus dem Ilmengebirge** (Ebenda, 221—244; deutsch. Resumé).

Zirkon. 1. Der Ägirin-Quarz-Feldspat-Pegmatit aus der Grube bei der Roschkowquelle enthält »Malakon«, dessen Krystalle verschiedene Dimensionen aufweisen. Die Krystalle gleichen denjenigen der pyramidalen Zirkone aus Miasskiten, sind aber verzerrt und verwittert; nach der schokoladebraunen Farbe und ihrer Undurchsichtigkeit gleichen sie auch dem Auerbachit. Härte etwa 7.

Spez. Gew. 4,54. Bruch muschelig. Normal einaxig. Auf Rissen hat sich dunkle Substanz angesetzt. Laut Analyse

SiO_2 . . .	30,64
ZrO_2 . . .	65,67
Fe_2O_3 . . .	3,29
MnO . . .	Spuren
H_2O . . .	0,95
	100,55

unterscheidet sich der Malakon sehr wenig vom gewöhnlichen Zirkon und stellt nur eine Strukturvarietät desselben vor.

2. In Topas- und Aquamaringruben im Granitgneis-Gebiete des Ilmengebirges wurde prismatischer Zirkon mit stark untergeordneter Pyramide in bis 1 cm langen und 1 mm dicken Krystallen gefunden. Gelb bis braun, undurchsichtig und etwas verzerrt, wie der Zirkon 1. Härte etwa 7. Spez. Gewicht 4,12. Glühverlust 0,97 %. Paragenetisch unterscheidet er sich vom ersten Zirkon, steht aber nahe bei dem von Hermann untersuchten Malakon aus dem Ilmengebirge.

Ägirin. Einer der Hauptbestandteile des oben genannten Pegmatits von der Roschkowquelle ist der grünlichbraune Ägirin, der dichte, Quarz oder Feldspat durchwachsende Massen bildet; Krystalle kommen auf den Aushöhlungen im Gestein selten vor.

Laut Analyse 1 enthält der Ägirin kleine Beimischungen von anderen Silikaten der Pyroxenreihe. Unter dem Mikroskop fast vollkommen rein und frisch. Spez. Gewicht 3,52.

Analyse 2 stammt von einer grünen Ägirinvarietät, die glänzende Absonderungsflächen besitzt. Mit Quarzeinschlüssen; Eisenoxydhydrat an den Kanten. Spez. Gewicht 3,39.

	1.	2.
SiO_2 . . .	50,98	54,14
Al_2O_3 . . .	0,71	1,12
Fe_2O_3 . . .	27,44	28,21
FeO . . .	3,64	1,76
MnO . . .	1,87	1,68
MgO . . .	0,42	0,19
CaO . . .	5,13	2,80
Na_2O . . .	9,46	8,93
K_2O . . .	0,42	1,10
Glühverlust. .	0,39	0,88
	100,46	100,81

Aus den nach Doelter umgerechneten Analysen resultiert:

	1.	2.
$Na_2Fe_2Si_4O_{12}$ . . .	80 %	82 %
$Ca_2Fe_2Si_4O_{12}$ . . .	12 »	14 »
$Ca_2Mn_2Si_4O_{12}$ . . .	6 »	— »
$Ca_2Mg_2Si_4O_{12}$ . . .	2 »	3 »
	100 %	99 %

Ein Mineral aus der **Columbit**-Gruppe stellen die mit dem Zirkon aus den Topas-Gruben zusammengewachsenen kleinen Krystalle von dunkler Farbe dar. Beobachtete Formen: {130}, {110} und {100}. Spez. Gewicht 5,40. Qualitativ enthält das Mineral *Nb*, *Ta*, *Fe* und *Mn*.

Feldspat kommt im Ilmengebirge allgemein in zwei Typen vor:

1. In Eläolithpegmatiten als feinkörniges Aggregat von Albit und Mikroklin; Durchwachsungsebene der Albitlamellen ist {100}. Kalium herrscht über Natrium vor. Hierher gehören außerdem der Feldspat aus Zirkonpegmatiten und der grüne Amazonenstein.

2. In Ägirinpegmatiten, welche genetisch mit Augitsyenit im Zusammenhange stehen. Das Perthitnetz ist hier gröber. Verwachsung nach {100}. Die Analyse zeigt ein Vorwiegen des Albit an. Spez. Gewicht 2,587.

SiO_2 . . .	65,18
Al_2O_3 . . .	18,60
Fe_2O_3 . . .	1,00
CaO . . .	0,34
MgO . . .	0,17
BaO . . .	0,33
K_2O . . .	5,15
Na_2O . . .	8,07
Glühverlust. .	0,47
	99,31

$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ . . .	30,89
$Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ . . .	66,49
$BaO.Al_2O_3.2SiO_2$ . . .	0,01
$CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ . . .	1,69
	99,98

Der von Brögger für analoge Feldspäte angegebene Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung des Perthits und der intrusiven Gesteine läßt sich auch hier im ersten Falle beobachten; beim Amazonenstein kann aber ein solcher Zusammenhang durch Analyse nicht genügend sicher festgestellt werden.

Von G. K. Misslawsky erhielt Verf. aus dem Flußgeröll der Borsowka (im Kyschtymschen Bergbezirk) ein mit dem Kyschtym-Parisit Korowajews identifiziertes Mineral. Es ist teerschwarz mit ebensolchem Glanz. Bruch feinmuschelig. Scheidet beim Glühen Wasser aus, gibt mit Borax eine rote Perle, die beim Erkalten farblos wird. In Salzsäure unter Aufbrausen und *Cl*-Entwicklung löslich. Härte 4,5. Spez. Gewicht 4,866. Qualitativ wurden bestimmt: *F*, H_2O, CO_2, SiO_2, *Ce*, *Di*, *La*, *Ca*, *Mn*, *K* und *Fe*. [Nach neuerer Untersuchung ist die Kieselsäure in größeren Mengen vorhanden, so daß das Mineral, wie Verf. dem Ref. mitgeteilt hat, ein Silikat ist.] Dickere Schliffe weisen ein für *Di*-Salze charakteristisches Absorptionsspektrum auf. In Dünnschliffen, von der Dicke abhängend, gelb bis intensiv rot. Pleochroïsmus fehlt. Struktur ziemlich grobkörnig; mittlerer Brechungsindex 1,663. Doppelbrechung 0,003. Charakter der Doppelbrechung negativ. $2E = 44^{\circ}$.

In seiner chemischen Natur weicht das Mineral folglich vom Kyschtym-Parisit ab; nach optischen Eigenschaften und dem spez. Gewichte unterscheidet es sich von allen bekannten Gliedern der Parisitgruppe.

Das beschriebene Mineral ist durch Erzausscheidungen, Quarz und Calcit verunreinigt. Außerdem kommen dunkelbraune, stark pleochroïtische Körner

eines dem Orthit gleichenden Minerals und kleine gelbe Körner eines einaxigen Minerals mit starker positiver Doppelbrechung vor. Das letztere Mineral ist vielleicht Parisit.

Ref.: Wold. Isküll.

12. **W. J. Vernadsky** (in Petersburg): **Über Gaswechsel in der Erdkruste** (Bull. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersb. 1912, 141—162).

Verf. publiziert seinen Vortrag für den II. Mendelejewschen Kongreß, worin die natürlichen Gase einer eingehenden Klassifikation unterworfen werden. Verf. bespricht die Gase vom Standpunkte 1. ihres Vorkommens in der Erdkruste (Morphologie der Gase), 2. ihrer chemischen Zusammensetzung nach und 3. schildert er ihre Geschichte in Zeit und Raum.

Morphologisch werden die Gase in 1. freie und 2. gebundene (flüssige und feste gasenthaltende Lösungen) eingeteilt.

Die freien Gase befinden sich teils in der Atmosphäre, teils füllen sie als Gasanhäufungen und Gaskondensationen Hohlräume in den Gesteinen der Erdkruste. Gase, die unter Druck aus dem Erdinnern empordringen, belegt Verf. mit dem Namen Gasströme oder -wirbel.

Die Gasströme werden in drei Gruppen eingeteilt: 1. vulkanische, 2. tektonische (Diatreme, Schlammvulkane, kontinuierliche Ströme) und 3. Oberflächenströme (Resultate der chemischen Prozesse in der Verwitterungszone). Den letzten Typus der freien Gase stellen Ausdünstungen vor, welche wohl wenig bemerkbar sind, dabei aber wahrscheinlich die größte Rolle in der Chemie der Erdrinde spielen.

Die gebundenen Gase finden sich in der Hydrosphäre und den Quellen. Die Quellengase liefern Erscheinungen, die in vielem mit den Gasströmen analogisiert werden können. So können Quellen vulkanischen Ursprungs den Charakter von Oberflächenquellen oder von tektonischen Quellen besitzen. Zu den ersten würden gehören: Geyser, Soffioni usw., zu den letzteren die meisten Quellen mit juvenilen Wässern.

Nach der chemischen Zusammensetzung unterscheidet Verf. drei große Gasgruppen: 1. Gase der Erdoberfläche (Oberflächenausdünstungen, -ströme und Gase der untersten Schichten der Atmosphäre), 2. mit hohen Temperaturen verbundene Gase (Gase der Vulkane, Lavenausdünstungen, vulkanische Gasströme) und 3. Gase der Atmosphäre, tektonische Ströme und Quellengase.

Nachdem Verf. die Zusammensetzung der aufgezählten Gasgruppen geschildert, geht er zur Geschichte der natürlichen Gase über und beschreibt eingehender den zyklischen Gang des Sauerstoffes, die Geschichte des Stickstoffes und des Wasserstoffes.

Verf. schließt mit einem Aufrufe, die Gase des Erdinnern, besonders Rußlands, zu untersuchen, weil diese Form der Energie entweder unberührt steht oder ohne Nutzen verschwendet wird.

Ref.: Wold. Isküll.

13. **A. S. Sergejew** (in Moskau): **Über den Fund des Ratowkits bei Moskau** (Ebenda, 281—290).

Verf. hat den Fundort des 1808 von Fischer von Waldheim entdeckten Ratowkits — Schlucht Ratowka, Wereischer Kreis, Gouv. Moskau — besucht und das verschollen gebliebene Mineral wieder aufgefunden.

Der Ratowkit bildet zwischen kieselführendem Mergel und dolomitischem Kalkstein der Moskauer Stufe (C_2') eine 10—15 mm dicke, lockererdige Schicht. Er ist meistenteils von beiden Seiten mit dünnen Schichtchen einer lehmigen, Palygorskit enthaltenden Substanz bedeckt, stellenweise liegt er unmittelbar auf Kieselkonkretionen. Außer der Hauptschicht kann oberwärts zuweilen noch eine zweite Schicht beobachtet werden. Hellviolettblau, durch beigemengtes $CaCO_3$ stellenweise blasser gefärbt. Die Analyse wird noch ausgeführt werden.

Man kann hoffen, daß die Verbreitung des Ratowkits eine größere ist, und daß das Mineral an der Westgrenze von C_2' gefunden werden kann.

Ref.: Wold. Isküll.

14. Th. A. Nikolajewsky (in Moskau): **Beiträge zur Mineralogie der Umgegend von Moskau** (Bull. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersb. 1912, 291—300).

In einigen Ortschaften des Moskauer Gouvernements hat Verf. die karbonischen Kalksteine in mineralogischer Beziehung untersucht und schildert besonders ausführlich die Untersuchung eines Steinbruches der Podolskschen Zementfabrik.

Gefunden wurden folgende Mineralien: 1. Quarz. 2. Citrin. 3. Amethyst. 4. Chalcedon. 5. Kiesel mit Übergängen in Halbopal. 6. a) Limonit in Krusten und erdigen Massen; b) hellgelbe, wahrscheinlich wasserärmere Oxydhydrate des Eisens und c) dunkle sammetartige Massen eines dem Goethit (Onegit) nahestehenden Hydrates. 7. *Al*-Hydroxyd. Auf Rissen in Dolomit unter braunen und grünen lehmigen Bildungen wurden dichte, amorphe, grünliche, durchscheinende, bis 1 mm dicke Krusten eines nach vorläufigen Untersuchungen neuen Hydrates $Al_2O_3.nH_2O$ [siehe das Ref. 18 auf S. 176] angetroffen. Weiter entfernt von den gefärbten lehmigen Substanzen ist das Mineral reiner, enthält aber etwas $CaCO_3$ und kolloidale Kieselsäure. Ziemlich stark glas-, zuweilen perlmutterglänzend. Spez. Gewicht etwa 2,3. Härte bis 3. V. d. L. unschmelzbar, platzt, leuchtet hell; *Co*-Solution gibt schöne *Al*-Reaktion. 8. Wad. 9. Manganit. 10. Pyrolusit. Erdig-schichtige, stalaktitische bis dichtknollige, teils durch Limonit verunreinigte Bildungen (Podolsk, Nikitskoje, Nabereshnaja, Markowo). 11. Calcit. Tropfsteinartige bis 1 cm dicke krystalline strahligstengelige Anhäufungen, auch als Ausfüllungsmaterial der Echinusnadeln, Lilien und einiger Chatetes und als Drusen länglicher rhomboëdrischer Krystalle (Dolomite der Dörfer Nabereshnaja, Markowo).

12. Aragonit. Dichte Krusten von radialstrahliger Struktur (Steinbruch Nr. 1 des Podolskschen Zementwerkes).

13. »Schaumspat«. Im oberen Dolomit des Dorfes Nikitskaja wurden schneeweiße Massen dieses Karbonats gefunden. Sie stellen eine sekundäre Bildung dar und bestehen außen aus Calcit, innen aus Aragonit.

14. Dolomit. Krystalle wurden nicht gefunden, aber der gelbe und weiße obere Dolomit des genannten Steinbruchs Nr. 1 besitzt krystallinen Charakter.

15. Glieder der Palygorskitgruppe stammen aus demselben Steinbruche. Die Gruppe ist durch α- und β-Varietäten repräsentiert. Der blätterige α-Palygorskit imprägniert den Mergel, wodurch scheinbare Übergänge zwischen Mergel und Bergleder auftreten. Der schneeweiße β-Palygorskit ist mit Calcit, Quarz, Chalcedon und einigen anderen Mineralien sehr eng verwachsen, oder er bildet zarte, dünne Blättchen und strohgelbe, dicht an Kalkstein angewachsene Fasern (auch Markowo, Nikitskoje, Domodjedowo u. a.).

16. Mineralien aus der Kaolingruppe. In dem 3. Steinbruch der Podolskschen Zementfabrik hat Verf. kolloidale Körper von unbeständiger Zusammensetzung beobachten können. Nach der vorläufigen Analyse sind diese halbdurchsichtigen, glasglänzenden Mineralien Gemische von SiO_2-, Al_2O_3- und Fe_2O_3-Hydraten.

17. Phosphate. Der erste Steinbruch des Zementwerkes lieferte aus den zwischen Lehm und Kalkstein liegenden Schichten Phosphate, die mit Silikaten innig verwachsen sind und poröse Massen bilden. Unter den Phosphaten konnte der Beraunit bestimmt werden. Außerdem wird noch ein blauviolettes Oxydationsprodukt des Vivianits genannt; es gehört wahrscheinlich zu der von Popow (diese Zeitschr. **52**, 610—613) beschriebenen Gruppe.

Es können zweierlei mineralbildende Prozesse angedeutet werden. Die ersten verlaufen an der Grenze der Kalksteine und der schwarzen Jura-Lehme, die zweiten in den Kalksteinen selbst. Die ersten stellen komplizierte Reaktionen zwischen den genannten Gesteinen dar und führen zur Bildung kolloidaler Körper, unter denen besonders wichtig Al_2O_3- und SiO_2-Hydrate und Phosphate sind. Der zweite Fall kann durch Infiltration von Oberflächenwasser und damit verbundenen Umwandlungen erklärt werden (Calcit, Palygorskit, Quarz u. a.).

Ref.: Wold. Isküll.

15. S. D. Kusnezow (in Tschita): **Zur Mineralogie Transbaikaliens, V—VI**[1]) (Bull. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersb. 1912, 361—366).

V. Thorianit.

In der Schlucht Boschogotscha (rechter Nebenfluß des Gasimur) wurden kleine pechschwarze, abgerundete Körner eines Minerals von muscheligem Bruche gefunden. Sehr spröde. Spez. Gewicht > 8.

Ungefähre Zusammensetzung nach Bjeloussow:

ThO_2	74,2
UO_2	14,1
$Ce_2 \ldots O_3$	6,3
Fe_2O_3	3,1
SiO_2	0,8
	98,5

Laut Analyse ist das Mineral ein α-Thorianit.

Den Grad der Radioaktivität des Thorianits im Vergleiche mit ThO_2 (aus Thorianit), Uranpecherz, Thorit und Monazit hat Verf. auf photographischem Wege ermittelt (Exposition 60 Stunden; Abstand der Substanz vom Glase etwa 1 mm). Es ergab sich, daß der Thoranit und ThO_2 fast gleiche Radioaktivität besaßen, die etwas geringer war als die von Pecherz; Thorit nnd Monazit waren bedeutend weniger radioaktiv.

VI. Monazit.

Der aus der Goldwäsche Kamenka — zwischen der Borschtschewotschny-Bergkette und dem Flusse Unda, etwa 25 Werst südwärts von Nertschinsk — gewonnene Schlick enthält Körner und Kryställchen bernsteingelben Monazits, der demjenigen aus den brasilianischen Monazitsanden sehr gleicht.

1) I—IV siehe diese Zeitschr. **52**, 518—520; **53**, 601—603.

Bjeloussow erhielt:

P_2O_5	27,5
Ce_2O_3	27,1
La_2O_3	30,8
Di_2O_3	2,0
ThO_2	8,2
Y_2O_3, Er_2O_3	2,5
SiO_2	1,65
H_2O	0,75
	100,5

Ref.: Wold. Isküll.

16. A. E. Fersmann (in Petersburg): **Mineralogische Notizen, IV. Quantitative Zusammensetzung der Erdkruste in Prozenten der Atomzahlen** (Bull. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersb. 1912, 367—372).

In dem von Clarke und Vogt veröffentlichten und von anderen Forschern verbesserten Versuch einer Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung der Erdkruste ist sie in Gewichtsprozenten gegeben.

Um sich die relative chemische Rolle eines jeden Elements abgesondert vorzustellen, hat Verf. die Gewichtsquantitäten in Atomprozente umgerechnet. Als Basis zur Umrechnung dienten die von Vernadsky veränderten und ergänzten Zahlen; in Fällen, wo nur die Ordnung der Zahl angedeutet stand, hat Verf. provisorisch die Zahl 5 gestellt.

Tabelle I.

Elemente:	Atomgewichte für 1912:	Zahl der Atome in %:	Summa der Gruppe:	Gruppe:	Gewichtsquantitäten nach Vernadsky:
O	16,00	53,81	91,60	I.	49,7
H	1,01	17,18			1,0
Si	28,30	15,85			26,0
Al	27,10	4,76			7,45
Na	23,00	1,80	7,25	II.	2,4
Mg	24,32	1,67			2,35
Ca	40,09	1,44			3,25
Fe	55,85	1,30			4,2
K	39,10	1,04			2,35
C	12,00	0,58	0,86	III.	0,4
Ti	48,10	0,18			0,5
Cl	35,46	0,10			0,2
P	31,04	0,056	0,266	IV.	0,1
S	32,07	0,054			0,1
N	14,01	0,049			0,04
F	19,00	0,036			0,04
Mn	54,93	0,028			0,09
Li	6,94	0,025			0,01
B	11,00	0,017			0,01
Be	9,10	0,0095			0,005

Elemente:	Atomgewichte für 1912:	Zahl der Atome in %:	Summa der Gruppe:	Gruppe:	Gewichtsquantitäten nach Vernadsky:
Zr	90,60	0,0057			0,03
Ba	137,37	0,0054			0,04
V	51,06	0,0034			0,01
Cr	52,00	0,0033	0,0247	V.	0,01
Ni	58,68	0,0029			0,01
Br	79,92	0,0021			0,01
Sr	87,62	0,0019			0,01
Sn	119,00	0,00073			0,005
Co	58,97	0,00029			0,001
Y	89,00	0,00019	0,00163	VI.	0,001
Ar	39,88	0,00017			0,0004
Zn	65,37	0,00013			0,0005
Ce	140,25	0,00012			0,001
La	139,00	0,000060			0,0005
Ta	181,00	0,000048			0,0005
W	184,00	0,000047			0,0005
Pb	207,10	0,000042			0,0005
Rb	85,45	0,000020	0,000255	VII.	0,0001
J	126,92	0,000014			0,0001
Cu	63,57	0,000013			0,00005
As	74,96	0,000011			0,00005
Nb	93,50	— [1]			—
Mo	96,0	0,000009			0,00005
Sb	120,2	0,000007			0,00005
Th	232,42	0,000007			0,0001
Nd	144,3	0,000006			0,00005
U	238,5	0,000003	0,000033	VIII.	0,00005
Se	79,2	0,000001			0,000005
Cd	112,4	—			—
Cs	132,81	—			—
He	3,99	—			—
Te	127,5	0,0000006			0,000005
Pr	140,6	0,0000005			0,000005
Tl	204,0	0,0000004			0,000005
Ga	69,9	—			—
Pd	106,7	—	0,0000015	IX.	—
Ag	107,88	—			—
Hg	200,0	—			—
Jn	114,8	—			—
Au	197,2	—			—
Bi	208,0	—			—

. . . .

[1]) Der Strich bedeutet, daß nur die Dekade, zu welcher das Element gehört, bekannt ist.

In der Tabelle fehlen 18 Elemente, die mit Ausnahme von *Sc* (IX. Dekade) die X. Dekade bilden und solche Elemente, deren Stellung im System noch nicht aufgeklärt ist.

Die Elemente nach Dekaden geordnet (Vogt, Vernadsky) ergeben die

Tabelle II.

Gewichtsprozente:	Dekaden:	Atomprozente:
O, Si	I. 10—100	*O, H, Si*
Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, H	II. 1—10	*Al, Na, Mg, Ca, Fe, K*
Ti, C, Cl, S, P	III. 0,1—1	*C, Ti, Cl*
Mn, N, Ba, B, V, Li, Mn, Ni, Sr, F, Cr, Zr, Br	IV. 0,01—0,1	*P, S, N, F, Mn, Li, B, Be*
Be, J, Sn, Ce, Co	V. 0,001—0,01	*Zr, Ba, V, Cr, Ni, Br, Sr*
Ar, J, Rb, Pb, Zn, Th, W, Ta	VI. 0,0001—0,001	*Sn, Co, Y, Ar, Zn, Ce*
La, Mo, As, Cu, Nd, Nb, Sb, U	VII. 0,00001—0,0001	*La, Ta, W, Pb, Rb, J, Cu, As, Nb*
Bi, Hg, Se, Ag, Tl, Cs, Cd, Te, Pr, Au	VIII. 0,000001—0,00001	*Mo, Sb, Th, Nd, U, Se, Cd, Cs, He*
Ga, Jn, Pt, He, Pd, Sc	IX. 0,0000001—0,000001	*Te, Pr, Tl, Ga, Pd, Ag, Hg, Jn, Au, Bi, Sc*
Gd, Ge, Yb, Jr, Kr, X, Ne, Os, Rh, Ru, Tb, Tu, Er, Eu, Sa, Ra	X. < 0,0000001	*Gd, Ge, Yb, Jr, Kr, X, Ne, Os, Rh, Ru, Tb, Tu, Er, Eu, Sa, Ra, Pt*

Das wäre in allgemeinen Grenzen die Formel der Erdkruste. Die Reihenfolge der Elemente führt zur richtigen Schätzung der Rolle eines jeden Elementes in der Chemie der Erdkruste.

Aus der Tabelle folgt das Vorherrschen der Elemente mit kleinem Atomgewicht, Anwesenheit in fast gleichen Massen der Elemente von nahen chemischen Eigenschaften und von naher Stellung im periodischen System u. a.

Die Verallgemeinerungen De Launays (noch früher Elie de Beaumonts) finden in der Tafel II ihre Bestätigung und seine hypothetischen Zonen korrespondieren scharf mit der herabsteigenden Reihenfolge in der Tabelle I.

Die Quantität der Elemente in der Erdkruste kann nach diesen Umrechnungen gewissermaßen auch im Volumen verglichen werden. Um diesen Vergleich für Elemente im Gaszustande durchzuführen, ist beim Benutzen der Angaben des Verf.'s die Zahl der molekülbildenden Atome zu beachten.

Ref.: Wold. Isküll.

17. G. P. Tschernik (in Petersburg): **Über einen Ånnerödit aus Borneo** (Bull. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersb. 1912, 607—608).

Verf. erhielt das Mineral von dem Assistent-Residenten der Stadt Martapoera im südöstlichen Borneo als einen Fund in der gebirgigen Gegend Koetei im östlichen Borneo.

Schwarz; ebensolcher Strich, stellenweise ins bräunliche. Spröde. An den Kanten schwach dunkelbraun durchscheinend. Bruch muschelig ins splitterige. Halb metallisch glänzend, stellenweise schwach fettglänzend. Härte etwa 6; spez. Gewicht 5,4—5,7. V. d. L. an scharfen Kanten schwach zum Glase schmelzend.

Das Mineral war unrein und Verf. gibt eine ungefähre Analyse an.

Nb_2O_5 / Ta_2O_5	ca. 50%	Nb_2O_5 weit mehr als Ta_2O_5
SiO_2	» 3 »	TiO_2 ist wahrscheinlich vorhanden
ThO_2 / ZrO_2	$<$ 5 »	
UO_2 / UO_3	ca. 15 »	
$(Ce_2 \ldots O_3)$ / $(Y_2 \ldots O_3)$	» 10 »	$Ce_2 \ldots O_3 : Y_2 \ldots O_3$ ungefähr 1 : 3
FeO / Fe_2O_3	» 5 »	FeO überwiegt bedeutend
Al_2O_3	$<$ 1 »	
CaO	ca. 3 »	Spuren von MgO
PbO	» 2 »	
K_2O / Na_2O	$<$ 1 »	
MnO		Spuren
SnO_2		sehr wenig
H_2O	$<$ 10 »	

Auf Grund der genannten Eigenschaften zählte Verf. das Mineral zu einer etwas verwitterten Samarskitvarietät. Nach Vernadsky hat es große Ähnlichkeit mit Ånnerödit.

Ref.: Wold. Isküll.

18. **Th. A. Nikolajewsky** (in Moskau): **Über Allophanoide aus der Umgegend von Moskau** (Bull. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersb. 1912, 715—726).

Verf. beschreibt die genannten Mineralien aus dem Steinbruche 1 der Podolskschen Zementfabrik. Sie kommen hier auf Spalten des »oberen« Dolomits als zonale kolloidale Krusten vor.

Als erstes am Dolomit liegendes Ausfüllungsprodukt der unteren Teile der Spalten werden amorphe, hyalitartige, glas-, zuweilen perlmutterglänzende bis 1 mm dicke Krusten genannt. Statt als Krusten kommt dieselbe Substanz in Form glänzender Oolithe ohne konzentrische Struktur vor. Die Analysen 1, 6, 9 und 10 gehören dem ersten Ausscheidungsprodukte, das Verf. als α-Produkt bezeichnet, an. Die Zusammensetzung der Krusten nähert sich der Zusammensetzung normaler Allophane, nur das Mineral Schanjawskit — Analyse 1 — stellt ein fast reines Al_2O_3-Hydrat vor.

Das folgende, der Mitte der Spalte zu vorkommende Ausscheidungsprodukt ist ein zonar an der α-Ausscheidung liegendes β-Produkt. Matt, mit fettem Glanze und muscheligem Bruche. Seine Analysen sind unter 7 und 8 angegeben.

In tieferen Teilen der Spalten wurden sehr dünne, glänzende, milchweiße, zuweilen opaleszierende Häutchen einer γ-Substanz angetroffen. Analysen 4 und 5.

Zwischen den genannten Ausscheidungen, hauptsächlich zwischen α und β, befindet sich ein δ-Produkt, welches wahrscheinlich die Rolle eines Zementes spielt. Analysen 2 und 3.

Aus den untersten Teilen der Spalten gibt Verf. unter 11 die Analyse einer braunen Substanz an.

Alle genannten Produkte bilden zuweilen zusammen eine schneeweiße oder graue stalaktitenartige Masse von einer Dicke bis zu 6 cm.

	Schan-jawskit	δ-Produkt		γ-Produkt		α-Pro-dukt	β-Produkt		α-Produkt		Braune lehmige Substanz	Mont-moril-lonit
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
SiO_2 [1]	1,33	11,48	12,31	15,20	16,66	18,46	20,24	19,66	22,51	22,64	26,62	57,05
Al_2O_3	53,53	43,75	37,77	40,79	36,38	38,42	36,68	34,43	35,00	32,87	40,60	24,33 [3]
CaO [2]	2,28	1,66	1,43	3,90	3,86	0,95	2,43	1,75	1,96	2,56	2,50	2,13
MgO [2]	0,35	Spuren	Spuren	Spuren	0,75	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
P_2O_5	Spuren	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Spuren
Glühverlust	43,13	43,06	(48,49)	40,13	41,36	42,64	40,63	42,78	41,06	40,56	30,46	15,74
Organ. Substanz	Spuren	—	—	—	—	—	Spuren	Spuren	—	—	—	—
Summa	100,62	99,95	100,00	100,02	99,01	100,47	99,98	98,62	100,53	98,63	100,18	99,25
Größe der Probe	0,3676	0,5476	0,3330	0,3927	0,3078	0,5897	0,7086	0,2680	0,4215	0,2843	0,5629	0,6188
Molekulare Zahlen:												
SiO_2	0,05	0,44	0,55	0,62	0,77	0,81	0,93	0,96	1,08	1,16	1,10	3,97
Al_2O_3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
H_2O	5,48	5,48	—	5,29	5,89	6,20	6,00	6,84	6,42	6,67	4,10	3,28

1) Scheidet sich in Salzsäure als Gallerte aus.
2) Mit CO_2 zu Karbonat gebunden.
3) $Al_2O_3 + Fe_2O_3$. Beim Ausrechnen der Molekülzahlen als Al_2O_3 angenommen.

Ferner zählt Verf. einige physikalische Eigenschaften der bezeichneten Körper auf. Vor d. L. wird das α-Produkt erst bräunlich (scheidet organ. Substanz aus), dann weiß, platzt, schmilzt nicht. Mit *Co*-Solution färbt es sich dunkelblau. Glasglänzend; spröde. Härte 2,5. Spez. Gewicht etwa 2,2. Haftet leicht an der Zunge.

Unter dem Mikroskop besitzt es nicht ganz homogene Maschenstruktur. Methylenblau färbt die Substanz erst nach Behandlung mit Salzsäure hellblau.

Die Krusten des Al_2O_3-Hydrates verhalten sich fast wie das α-Produkt.

Das β-Produkt verhält sich v. d. L. auch analog der α-Substanz. Härte etwa 3. Spez. Gewicht 2,168. Isotrop. Maschenstruktur. *Co*-Solution färbt blau, Methylenblau bläulichgrün.

Die γ-Substanz verändert v. d. L. ihre Farbe nicht, knistert, schmilzt nicht. Haftet stark an der Zunge. Härte etwa 2. $Co(NO_3)_2$ färbt sie erst bei Rotglut schwach violettblau. Unter dem Mikroskop amorph.

Das δ-Produkt platzt v. d. L. und leuchtet stark, verändert seine Farbe nicht; haftet stark an der Zunge und ist weich. *Co*-Solution färbt erst bei Rotglut schwach bräunlich. Unter dem Mikroskop kryptokrystallin. Mit Methylenblau bläuliche Färbung.

Physikalische Eigenschaften und chemische Zusammensetzung genannter Produkte beweisen, daß sie eine Mischungsreihe von Al_2O_3- und SiO_2-Hydrogelen von fast reinem Al_2O_3-Hydrat bis zum Allophan mit $SiO_2 : Al_2O_3$ gleich 1 : 1 darstellen. α-, β- und zum Teil γ-Substanzen sind Absorptionsprodukte. Eine Ausnahme bildet das δ-Produkt, welches dem schneeweißen Verwitterungsprodukt des Meliths **Zambonini's** bis in die kleinsten Details entspricht.

In vielen Fällen kann beobachtet werden, daß die untersuchten kolloidalen Körper in das stabilere δ-Produkt übergehen.

Aus den in der ersten Tabelle angegebenen und allen in der Literatur gefundenen Analysen der Allophanoide stellt Verf. eine zweite Tabelle zusammen. Die Analysen werden nach steigendem Molekülgehalt an Kieselsäure geordnet; der Gehalt an Al_2O_3 und H_2O fällt dabei.

Mit Ausnahme des δ-Produktes stellen die Allophanoide Gemische von Hydrogelen im ungefähren Verhältnis $SiO_2 : Al_2O_3 = 0{,}5 : 1$ oder 1 : 1 dar. Verf. schlägt vor, die Verbindungen mit $SiO_2 : Al_2O_3$ etwa 0,5 : 1 unter dem Namen **Schrötterite**, diejenigen mit dem zweiten Verhältnis unter dem Namen **Allophane** zusammenzufassen.

Das an Wasser reiche *Al*-Hydroxyd nennt Verf. nach dem Gründer der städtischen Universität in Moskau **Schanjawskit.**

Einige von den Analysen Verfs. kann man Zwischenprodukten zwischen Schrötterit und Allophan zuschreiben.

Mit dem Namen **Samoite** werden kolloidale Körper bezeichnet, deren $SiO_2 : Al_2O_3$ zwischen 1 : 1 (Allophan) und 2 : 1 (Kaolin) liegt.

Die Bildung der untersuchten kolloidalen Substanzen ist mit chemischen Prozessen an der Grenze zwischen Ton (ungefähre Zusammensetzung des Montmorillonits; Analyse 12) und Dolomit verbunden zu denken.

Die durch CO_2-enthaltende Gewässer zustande gekommenen Zersetzungsprodukte des Tones scheiden sich unter gewissen Bedingungen auf Spalten des Dolomits als variable Hydrogele aus.

Ref.: Wold. Isküll.

19. A. A. Twaltschrelidze (in Nowotscherkassk): **Zur Mineralogie des Batumschen Gebietes** (Bull. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersb. 1912, 783—787).

Verf. beschreibt Mineralien aus Zichis-dziri, einem Orte am Ufer des Schwarzen Meeres, 18 Werst von Batum, zwischen den Stationen Tschakwa und Kobulety der Transkaukasischen Eisenbahn.

Die Mineralien befinden sich hier in Andesitgesteinen und ihren Verwitterungsprodukten.

1. α-**Leonhardit** — schöne Krystalle; füllt Risse und kleine Adern im Gestein aus. Krystalle bis 1 cm lang. Gewöhnliche Kombination von $\{110\}$ und $\{\bar{2}01\}$. Wassergehalt 13,65 %. Rosenrot von *Fe*-Hydroxydeinschlüssen. Härte 2,5—3. Spaltungsfläche $\{110\}$, weniger vollkommen spaltbar nach $\{010\}$. Absonderungsfläche $\{\bar{2}01\}$. Glasglänzend bis perlmutterglänzend $\{110\}$.

2. β-**Leonhardit.** Sekundäres Mineral; bildet ein weißes, pulveriges Ausfüllungsprodukt der Adern im verwitterten Andesit.

3. **Apophyllit.** Stammt aus großkörnigem Andesit, wo er zusammen mit Calcit, Quarz und β-Leonhardit vorkommmt. Die Krystalle sind groß, tafelig nach der Basis und gleichen denen aus dem Fassatal. Beobachtete Formen $\{111\}$ und $\{001\}$. Glas- bis perlmutterglänzend (auf der Basis). Vollkommene Spaltbarkeit nach $\{001\}$. Härte 4,5—5. Spez. Gewicht 2,38. Enthält Spuren von Fluor und Ammoniak.

4. **Thomsonit.** Radialstrahlige Anhäufungen in großen Mandeln und auf Adern des kugeligen Andesits. Weiß; perlmutterglänzend auf der Spaltfläche $\{010\}$. Ist zuweilen mit watteartiger Masse (Hydrothomsonit?) bedeckt. SiO_2 . . . 38,8 %. In einer mit Leonhardit angefüllten Ader wurde er zusammen mit Heulandit gefunden. Dort bildet er kleine Krystalle mit $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$ und $\{110\}$.

5. **Heulandit.** Sehr kleine, stark glänzende Kryställchen auf α-Leonhardit. Beobachtet wurden: $\{110\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{201\}$ und $\{\bar{2}01\}$. Auf der Spaltungsfläche $\{010\}$ starker Perlmutterglanz.

6. **Prehnit** füllt als Tropfbildung die Aushöhlungen in Blöcken am Meeresufer. Er ist mit Calcit bedeckt. Grünlich, glasglänzend; Härte 6. H_2O 4,45 %.

7. **Calcit.** 1. Farblose, wasserhelle, sehr flächenreiche, gut meßbare Krystalle und 2. große, trübe, ins gelbliche spielende stumpfe Rhomboëder mit unebenen Flächen.

8. **Quarz.** Trübe Kryställchen mit Appophyllit und Leonhardit.

9. *Mg*-**haltiger Magnetit.** Kleine Oktaëder mit glänzenden Flächen. Nach K. Glinka enthält der Magnetit bis 4,77 % *MgO*.

10. **Augit.** Porphyrische Ausscheidungen im Andesit besitzen die Konturen $\{100\}$, $\{010\}$, $\{110\}$ und $\{\bar{1}11\}$.

Zichis-dziri ist reich an Mineralien und kann in dieser Beziehung mit den Vorkommen Borshom und Achalzich verglichen werden.

Ref.: Wold. Isküll.

20. J. A. Samojlow (in Petrowsko-Rasumowskoje bei Moskau): **Über die Verbreitung der oxforder und sequaner Baryte im Osten des europäischen Rußlands** (Bull. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersb. 1912, 939—944).

Verf. hat früher (diese Zeitschr. **52**, 526—528) aus mehreren Ortschaften des Gouv. Kostroma oxford-sequaner Baryte beschrieben. Diese einzelnen Vorkommen gehören in das Gebiet der Bezirke Kologriw, Makorjew, Kineschma und Kostroma (120 × 100 Werst).

Bei weiteren Untersuchungen der Phosphoritlagerstätten Rußlands wurden neue Vorkommen des sequaner Baryts im Gouv. Kasan, Bezirk Jadrinsk, beim Dorfe Osernoje Obysowo durch A. W. Netschajew entdeckt. Hier wurden im sequaner Lehm hellgraue (innerlich dunkelgraue) Mergelknollen mit kugeligen Aushöhlungen an der Oberfläche angetroffen. Der Mergel enthält Eisenkarbonat und Spuren von Phosphorsäure. Auf Rissen der Knollen befinden sich 2—7 mm

große Barytkrystalle. Die Baryt-führenden Knollen gleichen am meisten denjenigen aus Fedikowo (Gouv. Kostroma).

Die Barytkrystalle sind entweder farblos, gelblich oder weiß und matt. Oft können klare Krystalle beobachtet werden, die in der äußeren Randzone weiße matte Partikel eines emaillartigen Baryts enthalten. Die beiden Substanzen sind scharf voneinander abgegrenzt und die letztere gewöhnlich den Flächen {110} parallel. Auf einigen Flächen nehmen die emaillartigen Partien größere Dimensionen an; zuweilen bestehen die Krystalle ganz aus dieser Substanz.

Diese weiße und gelbliche Substanz besteht nach Luedeking und Wheeler aus *Ba*- und *Sr*-Sulfat, Wasser und etwas *Ca*- und NH_4-Sulfat. Es fehlt dabei die Analyse des wasserhellen Baryts. Verf. konnte an seinem mangelhaften Material diese Frage auch nicht näher untersuchen.

Unter dem Mikroskop enthält der weiße Baryt eine Anzahl verschiedener Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse.

Alle Krystalle sind sehr flach nach *c*{001}, wonach sie der Gruppe II des Verfs. angehören.

Angegeben werden folgende Formen:

c{001}, *b*{010}
m{110}
o{011}
l{104}, *d*{102}, *u*{101}
z{111}

Auf *d*{102} und *l*{104} wurden natürliche Ätzfiguren in Form von Dreiecken und Deltoiden, mit spitzen Winkeln nach der Basis gerichtet, beobachtet.

Sequaner Baryte aus weit voneinander entfernten Ortschaften besitzen somit gleichen Charakter. Beachtet man noch hierbei literarische Angaben über ältere Vorkommen, so ergibt sich, daß solche Baryt-Vorkommen über ein sehr großes Areal zerstreut vorkommen.

Hierin sieht Verf. eine neue Bestätigung seiner Hypothese über primäre Bildung dieser Vorkommen. Eine tatsächliche Stütze gewinnt die Hypothese in dem schon berichteten Fall (diese Zeitschr. **53**, 599), daß Meeresorganismen bekannt geworden sind, die in ihrem Körper Elemente des Baryumsulfats tragen.

Ref.: Wold. Isküll.

21. K. A. Nenadkewitsch (in Petersburg): **Tjujamunit, eine neue Mineralspezies** (Bull. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersb. 1912, 945—946).

Die wenigen Mineralspezies der oberen oxydierten Zone des Vorkommens von Tjuja-Mujun in Fergana sind hauptsächlich durch *Cu*- und *Ca*-Uranovanadate vertreten. Von diesen sind Turanit vom Verfasser und Ferganit von Antipow beschrieben worden.

Bei näherer Untersuchung der Mineralien vom Ferganittypus bemerkte Verf., daß sein Material bedeutende Mengen *Ca* enthielt.

	Die Analyse	Theoret. fur. $V_2O_5 \cdot 2(UO_3)CaO \cdot 4H_2O$:
V_2O_5 . . .	21,— (?)	20,71
CaO . . .	5,99 (mit SrO)	6,38
UO_3 . . .	63,09	65,17
H_2O . . .	7,04	7,74
	97,12	100,00

und volle Analogie der P- und V-Säuren in natürlichen Verbindungen der Verwitterungskruste führen Verf. zum neuen Minerale von der Zusammensetzung

$$V_2O_5 \cdot 2(UO_3)CaO.nH_2O.$$

Es ist möglich, daß der Ferganit ein Tjujamunit ist, weil die Analyse Antipows eine sehr hohe Summe aufwies und infolgedessen U_3O_8 in UO umgerechnet werden mußte.

Von den Beimengungen des Tjujamunits gibt Verf. vorläufig Tl an, welches spektroskopisch (Vernadsky) aufgefunden und in wägbaren Mengen ausgeschieden wurde.

Ref.: Wold. Isküll.

22. G. P. Tschernik (in Petersburg): **Über die Resultate der chemischen Untersuchung einer Blomstrandinvarietät vom Ural** (Bull. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersb. 1912, 949—956).

Aus einer vom Akad. W. J. Vernadsky zur chemischen Untersuchung erhaltenen Äschynitprobe vom Ural hat Verf. zwei Bruchstücke eines tafeligen Krystalls auswählen können, die sich ihrem Aussehen nach von der übrigen Masse unterschieden.

Spez. Gewicht 4,681 (pyknometrisch bestimmt).

Die Analyse

		Theoret.:	
CaO . . .	2,71	2,74	
TiO_2 . . .	22,21	22,48	
Nb_2O_5 . . .	32,35	32,58	
$Y_2 \ldots O_3$ . .	17,46	17,58	Y_2O_3 ca. 90%.
$Ce_2 \ldots O_3$ . .	3,89	4,01	Ce_2O_3 ca. 75%; ca. 15%
ThO_2 . . .	17,04	17,11	La-Oxyde; ca. 10% Di-Oxyde
FeO . . .	3,48	3,50	(Pr dominiert wahrscheinlich).
SiO_2 . . .	Spuren	—	
Al_2O_3 . . .	Spuren	—	
H_2O . . .	Spuren	—	
	99,14	100,00	

führt zur Zusammensetzung

$$23\,TiO_2 \cdot 10\,Nb_2O_5 \cdot 6\,Y_2O_3 \cdot Ce_2O_3 \cdot 5\,ThO_2 \cdot 4\,CaO \cdot 4\,FeO.$$

Al_2O_3 und SiO_2 gehören Spuren eines Feldspates an.

Aus diesen Oxyden stellt Verf. folgende Formel zusammen:

$$6\{(Y_2O_3)\cdot(TiO_2)_3\} + \{(Ce_2O_3)\cdot(TiO_2)_3\} + 4\{(ThO_2)\cdot(Nb_2O_5)\} + \\ + \{(ThO_2)\cdot(TiO_2)_3\} + 2\{(CaO)_2\cdot(Nb_2O_5)\} + 4\{(FeO)\cdot(Nb_2O_5)\}.$$

Das Vorherrschen der Y-Erden weist auf einen Y-Äschynit hin, folglich ist das Mineral ein Blomstrandin. Er unterscheidet sich vom Euxenit durch das Fehlen der U-Oxyde und Sn-Säure; die Oxyde Ro sind nur durch FeO vertreten; Euxenite enthalten weniger Th usw. Nach der von Brögger dem Äschynit zugeschriebenen Formel enthält er 2,2% ungebundene TiO_2, hier ist keine freie Ti-Säure vorhanden.

Zum Schluß korrigiert Verf. die von ihm vorgeschlagene Formel eines früher analysierten (diese Zeitschr. 50, 66) norwegischen Äschynits, dessen bedeutender Überschuß an TiO_2 unklar blieb.

Die Formel lautete:

$$2\{(Ce_2O_3)_2\cdot(TiO_2)_3\} + \{(Y_2O_3)\cdot(Nb_2O_5)_3\} + 4\{(ThO_2)\cdot(TiO_2)\} + \\ + 3\{(CaO)\cdot(TiO_2)\} + 3\{(FeO)\cdot(Nb_2O_5)\} + \{(FeO)\cdot(Ta_2O_5)\} + 6\,TiO_2.$$

Jetzt schreibt sie Verf.:

$$4\{(Ce_2O_3)\cdot(TiO_2)_2\} + \{(Y_2O_3)\cdot(Nb_2O_5)_3\} + 4\{(ThO_2)\cdot(TiO_2)_2\} + \\ + 3\{(CaO)\cdot(TiO_2)\} + 3\{(FeO)\cdot(Nb_2O_5)\} + \{(FeO)\cdot(Ta_2O_5)\}.$$

Ref.: Wold. Isküll.

23. A. W. Nikolajew (in Petersburg): **Zur Mineralogie des Kyschtymschen Bergbezirkes. I. Mineralien der Datschen Kyschtym und Kassli** (Trav. du Mus. Géol. Pierre le Gr. près l'Acad. des Sc. de St. Pétersb. 1912, VI, 171—231).

Verf. gibt ein Verzeichnis der von ihm und nach literarischen Angaben von anderen Forschern im genannten Gebiete gefundenen Mineralien und teilt seine Untersuchungen über einige Mineralien mit. Hier sei auf folgende hingewiesen:

Gold. Aus den Schlicken der Seifenwerke an den Flüssen Großer Mauk, Kaganka, Tschernaja Retschka u. a. konnten Krystalle ausgesucht werden, die meistenteils die Formen $\{110\}$ oder $\{111\}$, seltener $\{100\}$, darstellten. Kombiniert wurden angetroffen:

an 3 Krystallen $\{110\}$ und $\{111\}$ und
» 4 » $\{100\}$, $\{111\}$ und $\{110\}$.

Osmium-Iridium hat Verf. in Goldschlicken aus den Seifen 1. der Grube Anna und 2. des Flusses Kiolima im südlichen Teile der Kyschtymschen Datscha beobachtet.

Pyrit ist stark verbreitet und überall in Würfeln auskrystallisiert.

Quarz ist stark, besonders in metamorphischen Gesteinen verbreitet. Er enthält oft Pyrit-, Braunspat-, Calciteinschlüsse. Als Bergkrystall und Rauchquarz kommt er bei dem Dorfe Kljutschi (Kassli) mit den Formen $m\{10\bar{1}0\}$, $M\{30\bar{3}1\}$, $r\{10\bar{1}1\}$, $s\{11\bar{2}1\}$, $x\{51\bar{6}1\}$ und $Z\{01\bar{1}1\}$ vor. Außerdem konnten noch zwei schlecht meßbare trigonale Trapezoëder beobachtet werden.

An Krystallen aus dem Vorkommen am See Bolschije Kazagaly (Kyschtym) wurde bestimmt:

$$m\{10\bar{1}0\}$$
$$M\{30\bar{3}1\},\quad r\{10\bar{1}1\}$$
$$Z\{01\bar{1}1\},\quad \Phi\{07\bar{7}1\}$$
$$s\{11\bar{2}1\}$$
$$y\{41\bar{5}1\},\quad u\{31\bar{4}1\},\quad x\{51\bar{6}1\}.$$

Andere anwesende Trapezoëder konnten nicht gemessen werden.

Aus einigen Vorkommen werden formenarme (zwei Grundrhomboëder und Prisma) Quarzkrystalle angegeben.

Amethyste sind aus der Literatur über den Bergbezirk Kyschtym nicht bekannt. Verf. nennt an beiden Enden schwach gefärbte Krystalle aus einem Orte 6 Werst von der Werchne-Kyschtym'schen Hütte an dem Wege Zaïmotsch-Naja und helle partiell gefärbte Krystalle von gewöhnlicher Form aus der Nähe des Kordon am NW-Ufer des Itkul-Sees.

Saphir als schwachblauer durchsichtiger Korund kommt selten vor (Borsowka, Berg Nikolskaja).

Magnetit wurde in beiden Datschen an mehreren Stellen angetroffen. Das Schlierenerz vom Berge Fominna im Kyschtymschen ist dicht, körnig, stark magnetisch. Nach Angabe des Hüttenlaboratoriums enthält es:

	I.	II.
SiO_2 . . .	0,42	
FeO, Fe_2O_3 .	96,74	95,08
TiO_2 . . .	0,17	
S	0,003	
P	0,41	
Cu	Spuren	0,27
	97,74	

Auf Aushöhlungen in grobkörnigem Erz wurden Magnetitkrystalle beobachtet, die folgende Kombinationen aufwiesen:

$$\{111\},\ \{100\},\ \{110\}$$
$$\{100\},\ \{110\}$$
$$\{110\},\ \{100\}.$$

Titanomagnetit ist aus den Seifen der Schlucht Motschalin (Kyschtym) in der Oktaëderform bekannt. Spaltung nach $\{111\}$. Härte 4,5. Strich kirschrot von Hämatit, in den der Titanomagnetit sich laut Analyse umwandelt:

SiO_2	1,25
TiO_2 . . .	4,82
Al_2O_3 . . .	5,56
Fe_2O_3 . . .	68,79
FeO . . .	19,52
MnO . . .	0,84
	100,78

Hieraus die Formel (mit Hämatit):

$$(Fe, Mn)(Ti, Si)O_3 \cdot 3\,(Fe, Mn)O \cdot (Fe, Al)_2O_3 + 3\,Fe_2O_3.$$

Chromeisenstein wird von vier Vorkommen beschrieben:

1. Zwei Vorkommen auf dem Berge Bogorodskaja (Stöcke im Serpentingestein mit Chrysotiladern). Das Erz führt Mineralien, wie Kämmererit, Chromdiopsid u. a. An einigen Erzstücken wurde Gold beobachtet. Außerdem kommen *Ni*-haltige Mineralien vor.

2. Das Staro-Itkul-Vorkommen (Kassli). Stöcke mit Chloritmineralien, Opal und Uwarowit.

3. Das Vorkommen Nowo-Itkul. Kleine Stöcke grobkörnigen Erzes in Talk- und Braunspat-Gestein (Schuppiger Talk, Braunspat-Rhomboëder, Pseudomorphosen des Eisenockers nach Braunspat).

Onkosin. D. S. Beljankin hat in Ann. de l'Inst. Polytechn. Pierre le Gr. 1910, **13** die Analyse einer agalmatolithähnlichen Substanz von Borsowka (Datscha Kyschtym) publiziert.

SiO_2 . . .	37,42
Al_2O_3 . . .	38,91
Fe_2O_3 . . .	1,64
CaO	3,31
MgO . . .	3,55
K_2O . . .	4,88
Na_2O . . .	1,24
N_2O . . .	7,21
H_2O bei 110°.	1,79
	99,95

Die Resultate dieser Analyse verteilt Verf. unter 70% Onkosin und 30% Diaspor.

Im Vergleich mit der theoretischen Muscovit-Formel nach Dana kann der Überschuß an Al_2O_3 und SiO_2 mit MgO als ein im Glimmer anwesendes Alumosilikat mit Chloritkern angenommen werden.

Hydrobiotit ist ein für den Ural überhaupt neues Mineral. Sein Vorkommen befindet sich südwärts vom See Buldym, westlich vom Berge Karawaj (Kassli).

Kerolith. In der Mündung des Lakejewschen Hohlweges bildet er das Zement eines aus verwitterndem Serpentin bestehenden »Konglomerats«. Seine Zusammensetzung ist:

SiO_2 . . .	45,05
Fe_2O_3 . . .	0,34
CaO . . .	5,11
MgO . . .	29,74
H_2O . . .	18,17
CO_2 . . .	1,08
SO_3 . . .	0,44
	99,93

Die Hälfte des Wassers (9,80%) scheidet sich bei 125° aus; bei einer Temperatur von 150° an steigt der Wasserverlust wieder. Unter dem Mikroskop kann der allmäliche Übergang des Serpentins in Kerolith verfolgt werden; die Mikrostruktur des Serpentins bleibt stellenweise beibehalten.

Sphen. Ein großes Krystallfragment dieses Minerals (7,6 × 6,8 × 2,1 cm) aus den Seifen des Flusses Borsowska befindet sich in der mineralogischen Sammlung der Akademie der Wissenschaften in Petersburg. Braun ins gelblich-rötliche. Vollkommene Spaltbarkeit nach {110}. Bruch flachmuschelig. Verf. nennt als gemessene Formen {001} und {101}. {111} ist zweifelhaft.

Ref.: Wold. Isküll.

24. G. P. Tschernik (in Petersburg): **Zur Mineralogie der Insel Borneo** (Trav. du Mus. Pierre le Gr. près l'Acad. des Sc. de St. Pétersb. 1912, 6, 49—95).

In der vorliegenden Arbeit berichtet Verf. über Platinerze und ihre Begleiter, Mineralien der *Os-Ru*-Gruppe, Gold und einige schwere Mineralien, aus den Seifen der Halbinsel Tanah-Lavet im Südosten Borneos.

I. Platinerze.

Ihrem Aussehen nach unterscheiden sich die Platinerze der Insel Borneo bedeutend von solchen Erzen vom Ural. Die Hauptmasse wird von stark abgeschliffenen feinen Schuppen gebildet, unter denen selten Körner, Täfelchen, sehr selten Kryställchen und stalaktitenförmige Stückchen vorkommen. Das Erz ist metallglänzend und weiß, im einzelnen aber treten kleine Unterschiede auf, sodaß eine Teilung der Proben vorgenommen werden konnte. Das Platin wird auf der Halbinsel Tanah-Lavet stets von Gold und Osmiridium begleitet. Es kommen Schüppchen vor, die auf einer Seite die Farbe des Goldes, auf der anderen die des Platins besitzen.

Die in der Tabelle angeführten, nach Deville-Stas ausgeführten Analysen gehören Erzen aus der Assistent-Residentschaft Martapoera an (Gebiet der Konzession

Goenoeng Lawak, Flüsse Riam Kiwa, Riam Kanan und Boujoe Irang, alluviale Ablagerungen und Diluvium der Kontrollbezirke Batti-Batti und Pleiari und das Vorgebirge Meratoes ostwärts von der Großen Straße aus Martapoera nach Pleiari).

A. Als Ausgangsmaterial für die Analysen 1—6 diente gutausgesuchtes und von magnetischen Substanzen gereinigtes Erz. Vor der Analyse wurde das ausgewählte Material mit starker Salzsäure gekocht; in der Lösung konnten *Fe* und Spuren von *Cu* festgestellt werden.

B. Die Analysen 8—10 gehören Platinerzen an, die nach verschiedenem Glanz und Farbe laut Tabelle geteilt wurden. Analyse 7 stellt die Zusammensetzung eines mit dem Magneten ausgezogenen Ferroplatins dar.

Physikal. Eigenschaften.	7.	8.	9.	10.
Aussehen:	Schuppen.	Hauptsächlich Schuppen.	Abgerundete Körner.	Zusammengeballte Körner.
Farbe:	Weiß, etwas ins graue.	Zinnweiß.	Zinnweiß.	Fast weiß; bläuliche Nuance.
Glanz:	Wenig glänzend.	Wenig glänzend.	Wenig glänzend.	Stark glänzend.
Geschmeidigkeit:	Gut geschmeidig.	Geschmeidig.	Geschmeidig.	Wenig geschmeidig.
Bruch:	Hackig.	Hackig ins Muschelige.	Hackig ins Muschelige.	Körnig. Krystallin.
Spez. Gewicht:	14,15	19.3	21,61	22,12
Andere phys. Eigenschaften:	Magnetisch.	—	Härte 4—5.	Härte 5—6.

Analysen:

Elemente:	Kategorie *A.*						Kategorie *B.*			
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Pt	72,12	71,26	76,07	74,92	77,08	72,86	70,75	72,91	75,28	58,30
Ir	3,06	5,11	3,78	4,17	3,52	3,86	4,47	7,23	9,36	28,87
Pd	0,23	0,31	0,44	0,35	0,39	0,47	0,82	1,00	0,87	0,50
Rh	0,62	0,47	0,39	0,44	0,35	0,32	0,21	0,96	0,82	3,86
Os	Differenz	nicht be-	Spuren	0,14	0,05	Spuren	nicht be-	0,94	0,59	1,78
Ru	(1,25)	stimmt					stimmt	0,09	0,57	0,11
Fe	9,71	10,32	8,92	9,36	9,58	10,27	20,89	10,48	10,83	4,19
Cu	0,42	0,38	0,59	0,22	0,51	0,48	1,48	1,19	0,51	1,19
Au	3,53	1,37	0,04	—	Spuren	—	—	3,70	—	—
Ag	0,17	—	0,27	Spuren	—	Spuren	—	0,10	—	—
Osmium-Iridium	8,89	9,36	8,09	8,67	7,02	10,07	0,07	0,18	—	—
Summa . .	100,00	98,58	98,59	98,27	98,50	98,33	98,69	98,78	98,83	98,80
Spez. Gewicht	16,74	16,71	16,77	16,752	16,80	16.68	14,15	19,33	21,61	22,12
Platinmetalle außer *Os*-*Ir* in % . .	77,28	77,31	80,90	80,35	81,57	77,90	76,25	83,13	87,49	93,42

In bezug auf das spez. Gewicht und den Gehalt an Platinmetallen (außer *Os-Ir*) gleichen die Resultate des Verf. ziemlich denjenigen früherer Forscher.

Das Ferroplatin (Analyse 7) ist graulich-weiß, etwas grauer als das übrige Platinerz. Von den bekannten α- und β-Varietäten unterscheidet es sich folglich, steht aber näher bei der α-Substanz. Nach Bearbeitung mit *HCl* und Auszug mit dem Magneten besteht das *Fe*-Platin ausschließlich aus Schüppchen.

Verf. nimmt an, daß in der untersuchten Probe das Ferroplatin mit Platin und anderen *Pt*-Metallen in äquimolekularen Verhältnissen steht; wahrscheinlich sind in ihm auch die anwesenden *Ir* und *Cu* nicht in beliebigen Verhältnissen vorhanden.

Aus den Analysen 7—10 werden folgende Formeln, denen Verf. keine besondere Bedeutung zuschreibt, abgeleitet:

7. $16[Pt,(Pd,Rh).Fe].Ir.Cu$. Steht nahe bei α-*Fe*-Platin.
8. $8\{[(Pt_2Fe)_{10}.Ir_2.Au.Cu]_2.Pd.Rh\}.5(Os,Ru)+Ag$. Steht nahe bei α-Polyxen.
9. $6[(Pt_2Fe)_4.Ir].Rh.Pd.(Os,Ru)$. *Cu* steht außerhalb der Tabelle Vernadsky's.
10. $64[(Pt_4Fe).Ir_2].16(Cu.Rh)_2.4(Pd.Os_2)$. *Ru* steht nahe beim Iridium-Platin.

II. Mineralien der *Os-Ru*-Gruppe.

In diesem Kapitel werden chemische Untersuchungen der unter dem Sammelnamen »Osmium-Iridium« bekannten Platinbegleiter mitgeteilt. Unter diesem Sammelnamen versteht Vernadsky 6—8 verschiedene Körper; Verf. meint, daß diese Zahl wenigstens um das Doppelte vergrößert werden muß.

Die Analysen wurden nach Leidié und Quenessen ausgeführt.

Das von Mineralbeimengungen freie, aber nicht sortierte »Osmium-Iridium« hat folgende Zusammensetzung:

Ir . . .	58,1
Pt . . .	0,3
Rh . . .	1,4
Os . . .	38,5
Ru . . .	0,4
Cu . . .	0,05
Fe . . .	0,07
Au . . .	0,01
Ag . . .	Spuren
Pd . . .	Spuren
S . . .	Spuren
	98,83

Da Verf. über wenig Material verfügte, so konnten nach der Sortierung nur diejenigen Proben (5) ausführlicher analysiert werden, die in mehr oder minder genügenden Quantitäten vorlagen.

Folgende Tabelle enthält physikalische Eigenschaften nebst den Resultaten der Analysen dieser Proben.

Einige physikalische Eigenschaften und Elemente:	1.	2.	3.	4.	5.
Aussehen	Körner.	Stufen.	Täfelchen.	Täfelchen.	Körner.
Farbe	Stahlgrau, etwas ins Blaue.		Bläulichweiß.	Eisenschwarz.	Dunkelstahlgrau.
Grad des Metallglanzes .	Stark.	Bedeutend schwächer.	Stark.	Stark.	Mittel.
Härte	7	7	7,5	7,5	7
Spez. Gewicht	19,02	22,22	18,96	20,98	21,26
Spaltbarkeit	Fehlt.		Sehr deutlich.	Sehr ausgeprägt.	Deutlich.
Geschmeidigkeit . . .	Spröde.	Spröde.	Spröde.	Spröde.	Spröde.
Bruch	Feinkörnig.	Muschelig.	Muschelig.	Muschelig.	Muschelig.
Vor dem Lötrohre . .	Ohne Änderung.		Wird graulich schwarz.	Ohne Veränderung.	Wird graulich schwarz.
Geruch nach *Os*-Säure beim Erhitzen	Fehlt.		Stark.	Fehlt.	Stark.
Ir	61,5	57,4	52,8	69,95	17,0
Os	30,3	37,08	34,8	17,25	67,9
Pt	3,1	1,9	0,1	0,05	0,2
Rh	3,3	1,0	4,6	11,25	4,5
Ru	Spuren	0,25	6,2	—	8,9
Pd	»	—	—	—	—
Fe	0,45	0,28	0,02	Spuren	0,03
Cu	0,51	0,08	0,03	»	0,03
S	—	—	0,05	—	—
Summa	99,16	98,71	98,60	98,50	98,56

Die Analysen führen zu folgenden ungefähren Formeln:

1. $(Ir_2Os)_{20}.Rh_4.(Pt_2Fe).Cu$ . . . . } Newjanskit.
2. $(Ir_3Os_2)_{20}.Rh_2.(Pt_2Fe).0{,}5\,Ru.0{,}25\,Cu$ } Newjanskit.
3. $(Ir_3Os_2)_6Ru_4Rh_3$ . . . . *Ru*-Newjanskit.
4. $\{(Ir_4Os)_2\}_5.(Rh_3)_4$ . . . . *Rh*-Newjanskit.
5. $\{(IrOs_4).Ru\}_2.Rh$ . . . . Sysserskit.

Im *Ru*-Newjanskit sind vielleicht Laurit-(RuS_2)-Einschlüsse vorhanden.

An Proben, die nicht in genügenden Mengen erhalten wurden, konnten nur ungefähre quantitative Analysen vorgenommen werden.

Folgende Tabelle gibt einige physikalische Eigenschaften und die Resultate der Analysen wieder. Die Werte in der Tabelle bedeuten: »wenig« bis $2\frac{1}{2}$ %, 5 % . . . zwischen $2\frac{1}{2}$ % und $7\frac{1}{2}$ %, 10 % . . . zwischen $7\frac{1}{2}$ % und $12\frac{1}{2}$ % usw.

Einige physikalische Eigenschaften und Elemente:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Aussehen	Täfelchen.	Körner.	Eckige Bruchstücke der Täfelchen.	Körner.	Körner.	Flache Stückchen.	Bruchstückchen.	Körner.		
Farbe	Fast rein weiß; Stich ins Blaue.		Stahlgrau.	Bläulich weiß.	Dunkel grau.	Weiß (Farbe der *Pt*-Schüppchen).	Farbe des Antimons.	Bleigrau.	Dunkel grau.	Farbe des Ceyloner Graphits.
Grad des Metallglanzes	Stark.	Sehr stark.	Mittelstark.	Sehr stark.	Stark.	Ziemlich schwach.	Stark.	Sehr schwach.	Sehr schwach.	Stark.
Härte	7,5	6,5	7	6	5,5	7	8	5	5,5	5,5
Spez. Gewicht	21,67	21,08	20,36	17,28	16,72	19,26	21,09	20,49	16,50	14,25
Spaltbarkeit	Fehlt.		Deutlich.	Fehlt.		Stark ausgeprägt.	Deutlich.	Fehlt.	Fehlt.	Bemerkbar.
Geschmeidigkeit	Etwas spröde.	Etwas geschmeidig.	Spröde.	Sehr Spröde.	Sehr Spröde.	Spröde.	Spröde.	Etwas geschmeidig.	Spröde.	Spröde.
Bruch	Krystallin; sammetartig.	Feinkrystallin.	Muschelig.	Muschelig.	Krystallin.	Muschelig.	Krystallin.	Nähert sich dem Splitterigen.	Fein krystallin.	Muschelig.
Vor dem Lötrohre	Ändert sich nicht.		Wird dunkler.	Wird dunkler.	Wird fast schwarz.	Ändert sich nicht.	Farbe des Spiegelgußeisens.	Ändert sich nicht.	Wird dunkler.	Wird matt und weich.
Geruch nach *Os*-Säure beim Glühen	Fehlt.		Ziemlich schwach	Stark.	Stark.	Fehlt.	Schwach.	Fehlt.	Sehr schwach.	Stark.
Ir	60	65	35	15	15	60	55	55	35	10
Os	25	20	55	70	75	20	30	25	60	80
Pt	Wenig.	Wenig.	—	—	Wenig.	5	Wenig.	—	Wenig.	—
Rh	10	10	Wenig.	5	5	10	10	10	»	Wenig.
Ru	Wenig.	Spuren.	5	5	Wenig.	—	Wenig.	5	»	5.
Pd	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Wenig.	—	—	Spuren.
Cu	—	»	»	—	»	»	Spuren.	—	—	»

III. Gold.

Verschiedene Eigenschaften des analysierten Goldes veranlaßten Verf. zum Sortieren des Sandes in einzelne Proben. So wurde Material erhalten für die Analysen 1—8 (Tanah-Laoet Sande) und für die Analysen 9—12, die dem Golde aus der Residentschaft West-Borneo (Kapoewas, Benkajang) angehören. Anal. 1 lieferte matte, Anal. 2 glänzende zitronengelbe Körner, die unter der Lupe vom Material von der Zusammensetzung 3—7 ausgesucht wurde.

Elemente:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Au	84,61	62,06	90,21	89,14	89,00	87,77	89,81	82,18	83,04	82,87	90,99	86,18
Ag	2,90	2,13	4,26	5,08	5,72	6,71	4,88	12,63	15,72	16,11	3,53	10,03
Pt	10,45	3,82	0,31 (Pt, Ir, Pd)		Unbestimmt. (Pt, Ir, Pd)			Unbestimmt. (Pt, Ir, Pd)	—	—	—	—
Ir	Zusammen mit *Pt*. (Ir, Pd)	30,36		0,47			0,22		—	—	—	—
Pd		Spuren.							—	—	—	—
Cu	0,85	0,03	4,94	5,01	4,82	5,03	4,77	4,84	1,05	0,83	5,32	3,57
Fe	0,20	0,55	0,02	—	Spuren.	0,05	Spuren.	0,06	0,05	Spuren.	0,07	Spuren.
Bi	—	Spuren.	—	—	—	Spuren.	—	—	—	—	—	—
Hg	—	—	—	Spuren.	—	—	—	—	—	—	—	—
Mineralbeimengungen und *Os-Ir* . .	0,02	—	Spuren *Os-Ir*.		—	—	Spuren Mineralbeimeng.	—	—	—	Spuren Mineralbeimengung.	
Summa . . .	99,03	98,95	99,74	99,70	99,54	99,56	99,68	99,71	99,86	99,81	99,91	99,78
Spez. Gewicht .	15,532	21,692	17,539	Unbestimmt.	17,392	Unbestimmt.		17,096	17,060	Unbestimmt.	17,587	Unbestimmt.

Die Analysen 1 und 2 werden durch folgende Formeln ausgedrückt:

1. $\{[(Au_8.Pt)_2.Ag]_2.Cu\}_{40}.Fe$ oder ohne Fe:
$[(Au_8.Pt)_2.Ag]_2.Cu$.

2. $\{[(Au_2.Ir)_8.Ag]_2.(Pt_2.Fe)\}_{20}.Cu$ oder ohne Cu:
$[(Au_2.Ir)_8.Ag]_2.(Pt_2.Fe)$.

Amalgam. In Martapoera erhielt Verf. aus der Umgegend von Pleiari ein Goldamalgam von der Zusammensetzung

Au . . .	34,23
Hg . . .	60,57
Ag . . .	4,78
Pt . . .	0,12
(Chromit?) . . .	0,09
	99,79

welche zur Formel $(Au_2.Hg_3)_2 + (Hg.Ag)$ führt. Das Amalgam ist nicht weich, wie dieses Naturprodukt gewöhnlich vorkommt. Es stellt rein weiße, runde, stark metallglänzende Körner dar; ist spröde. Muscheliger Bruch. Spez. Gewicht 15,439.

IV. Schwere Schlickmineralien.

Gold, Platin und Diamant begleitende Mineralien sind Quarz, Magnetit, Chrom- und Titaneisenstein, Pyrit, Spinelle, Topas, Rutil, Zirkon, farbloser oder gelblicher Korund, Rubin u. a.; sehr selten sind Diamant, Smaragd und Zinnober. Einige von diesen Mineralien hat Verf. untersuchen können.

1. **Rutil.** Sehr kleine Krystallstückchen. Bruch muschelig. Härte $6\frac{1}{2}$. Spez. Gewicht 4,51. Schwarz, schwach rötlich; Strich blaßbraun. Starker Glanz.

TiO_2	96,82
Nb_2O_5 (und Ta_2O_5)	0,42
SiO_2	0,04
Fe_2O_3	1,84
MnO	Spuren
	99,12

2. **Topas.** Eckige durchsichtige Stückchen von heller, weißgelber Farbe. Beim Glühen verändert er sich in bräunlich rosenrote Substanz. Spez. Gewicht 3,54.

SiO_2	29,23
Al_2O_3 . . .	61,69
F	13,72
K_2O . .	unbestimmt
Na_2O .	unbestimmt
	104,64
$O = 2F$ . .	5,78
	98,86

Wasser wurde nicht bestimmt.

3. **Titaneisenerz.** Abgerundete Körner. Eisenschwarz mit einem Stich ins Stahlgraue. Fast metallischer Glanz. Strich schwarz. Bruch muschelig. Härte 5,5. Spez. Gewicht 4,62. Nichtmagnetisch.

FeO . . .	35,83
MnO . . .	0,53
TiO_2 . . .	44,02
SiO_2 . . .	0,43
Fe_2O_3 . . .	16,06
Al_2O_3 . . .	0,11
MgO . . .	1,98
CaO . . .	0,08
	99,04

Hieraus folgt die Formel:

$$\begin{cases} 10\,FeTiO_3 \\ 2\,Fe_2O_3 \\ MgTiO_3 \end{cases}$$

4. **Chromeisenerz.** Bräunlichschwarze Körner mit unvollkommenem muscheligem Bruch. Strich braun. Schwach magnetisch. Härte 5,5. Spez. Gewicht 4,68. Die Zusammensetzung

FeO . . .	12,99
Cr_2O_3 . . .	54,59
Al_2O_3 . . .	9,05
Fe_2O_3 . . .	14,29
MgO . . .	7,37
CaO . . .	0,40
SiO_2 . . .	0,43
	99,12

führt zur Formel

$$\begin{Bmatrix} Al_2O_3 \\ Fe_2O_3 \end{Bmatrix} . 4\,Cr_2O_3 . 2 \begin{Bmatrix} FeO \\ MgO \end{Bmatrix}$$

5. **Rubin.** Tief rosenrote Körner mit unebenem Bruch. Spez. Gewicht 3,96. Glasglänzend. Meistenteils trübe.

Al_2O_3 . . .	99,32
Fe_2O_3 . . .	0,88
	100,20

6. **Zirkon** bildet prismatisch-pyramidale Kryställchen, oder öfter Fragmente dieser Kryställchen. Farbe verschieden: braun, fast farblos (graulich), gelblich-grünlich und selten rot. Härte 7,5. Spez. Gewicht: 4,37 (gelblich-grünlichse Kryt.), 4,56 (braune Kryst.), 4,79 (farblose Kryst.). Glasglanz, etwas diamantglänzend. Trübe. Bruch muschelig, zuweilen uneben. Vor dem Lötrohre wird die Farbe entweder tiefer, oder sie nimmt ab und vergeht ganz.

	Farblose Kryställchen:	Braune Kryställchen:
SiO_2	33,04	34,52
ZrO_2	66,14	63,31
Fe_2O_3	0,02	1,26
MgO	—	Spuren
CaO	Spuren	—
TiO_2	—	Spuren
	99,20	99,09

Resultate der chemischen Untersuchung einiger anderer Mineralien aus der besuchten Gegend verspricht Verf. fernerhin.

Ref.: Wold. Isküll.

25. J. W. Samojlow (in Petrowsko-Kasumowskoje bei Moskau): **Zur Mineralogie der Phosphoritlagerstätten II** (Verhandl. d. Kommiss. d. Mosk. landwirtschaftl. Inst. z. Untersuch. d. Phosphorite. I. Ser. Geol. Untersuch. üb. d. Phosphoritlagerstätt. Redig. v. Prof. J. Samojlow. 1912, 4, 651—671).

Bei Vegetationsversuchen mit verschiedenen Phosphoriten zeigte sich, daß Phosphorite aus dem Gault sich von denjenigen anderen Alters unterscheiden.

Weitere Untersuchungen zeigten, daß Gault-Phosphorite aus den Gouv. Simbirsk, Saratow und Pensa nach einstündigem Kochen mit Wasser im Filtrat deutliche P-Reaktion aufwiesen (Sengilej — 0,06 % P_2O_5, Schilowka — 0,04 %, Simbirsk — 0,03 %).

Bei 17 und 13 mal wiederholten Auszügen aus Sengilejschem Phosphorit wurden 0,53 % und 0,52 % P_2O_5 erhalten.

Bei Phosphoriten von anderem Alter und, wie sich später herausstellte, auch bei Gault-Phosphoriten aus dem Gouv. Moskau und von der Halbinsel Mangyschlak konnte diese Reaktion nicht hervorgerufen werden.

Um eine vollständigere Charakteristik des Untersuchungsmaterials zu gewinnen, hat Tscherwjakow Phosphorite analysiert: 1. aus Sengilej, Gouv. Simbirsk und 2. aus dem Hohlwege Krutezky, Gouv. Saratow.

	1.	2.
SiO_2	33,42	36,15
Al_2O_3	4,85	1,60
Fe_2O_3	2,29	1,29
MnO	0,62	0,56
CaO	28,24	32,52
MgO	1,19	1,30
K_2O	1,43	0,56
Na_2O	1,40	0,38
P_2O_5	18,21	19,88
CO_2	2,40	2,89
F	1,68	1,49
SO_3	1,48	1,27
FeS_2	1,55	0,71
Organ. Substanz	0,69	0,68
H_2O über 110°	1,91	0,75
	101,36	102,03
$O = 2F$	0,71	0,63
	100,65	101,40

Aus den Analysen wird für die Phosphorite erhalten:

	1.	2.
$Ca_3(PO_4)_2$	39,8	43,2
CaF_2	3,5	3,1
$CaCO_3$	5,5	6,6
$CaSO_4 . 2 H_2O$	3,2	2,7
FeS_2	1,6	0,7
Organ. Substanz	0,7	0,7
	54,3	57,0

Die kleinere Hälfte der Phosphorite besteht aus Quarz und Alumosilikaten.

Aus mikroskopischen Untersuchungen von Gault-Phosphoriten geht hervor, daß die Phosphatsubstanz aus einer Grundmasse (1. Generation), in der Mineralien wie Quarz, Glaukonit, Feldspat, Glimmer, Pyrit u. a. und Organismenreste eingebettet sind, und aus radial-strahligem Phosphat 2. Generation besteht, welches sich als Ausfüllungsprodukt der Aushöhlungen und in Krusten um verschiedene Mineraleinschlüsse gebildet hat.

Die Ursache der Anwesenheit in Wasser löslicher Phosphate in Phosphoriten von gewissem Alter (Gault) sieht Verf. in der Grundmasse der Phosphorite, aber nicht in Produkten späterer Prozesse.

Die mikroskopische Beschaffenheit der Grundsubstanz gibt keinen Anlaß zur Erklärung der in Frage stehenden Eigenschaft der Gault-Phosphorite.

Was die Verschiedenheit im Charakter dieser Phosphorite aus verschiedenen Gegenden anbetrifft, so wird bemerkt, daß die Menge der Grundmasse im Vergleich mit dem Phosphat 2. Generation sehr verschieden ist: während die Phosphorite aus den Gouvernements an der Wolga wenig krystallisiertes Phosphat (2. Generation) enthalten, besitzen es die Phosphorite aus Mangyschlak in überwiegender Menge; Phosphorite der Gouv. Pensa und Moskau nehmen eine Mittelstellung ein.

A. M. Nastjukow hat eine kolorimetrische Methode zur schnellen Erkennung der Phosphate und ungefähren Bestimmung ihres P-Gehalts vorgeschlagen (die Methode besteht im Vergleich der blaugrauen Farben geglühter zerpulverter Phosphorite). Verf. hat in 29 Fällen die Methode geprüft und gefunden, daß sie völlig unbefriedigende Resultate liefert, da nicht nur die Intensivität der Farben in Frage kommt, sondern auch die Farben selbst verschieden sind.

Dem Erkennen der Phosphorite (besonders im Felde) leistet der Geruch gute Dienste, den sie beim Reiben aneinander abgeben. Die Stärke des Geruches steht jedoch nicht im Zusammenhange mit dem P-Gehalt der Phosphorite; bei einigen P-reichen Bildungen fehlt er sogar gänzlich.

Ref.: Wold. Isküll.

26. A. E. Fersmann (in Petersburg): **Über die Gesetze der Bildung und Umbildung der Mineralien** (Trav. de la Soc. Natur. de St. Pétersb. 1912, 43. Lief. 1, 255—273; 277—278; deutsch. Resumé).

Die physikalisch-chemische Richtung in der Mineralogie besprechend, äußert sich Verf. gegen die mineralogische Phasenlehre V. M. Goldschmidts auf Grund dessen, daß in der Natur vollkommene Gleichgewichte selten sind, eine Willkür in der Auswahl der Komponenten existiert und eine stete Umbildung und Umlagerung der Mineralien vor sich geht.

Dem Gesetze der Umwandlungsstufen Ostwalds kommt jedoch eine große Bedeutung für die verschiedensten Umwandlungsprodukte, die geringerer Stabilität wegen in andere Verbindungen übergehen, zu.

Die Umwandlungsprozesse der Mineralien teilt Verf. in vier Typen:

1. Mineral A geht in B ohne Zwischenstufen über. Während des Prozesses bildet sich ein inhomogenes Aggregat von A und B (Olivin in Serpentin; Orthoklas in Muscovit).

2. A hat zum Endprodukte B, indem es stufenweise durch A_2, A_3 ... A_n durchwandelt. Die Zwischenglieder können als selbständige Mineralien auftreten (Vivianit und sein stufenweiser Übergang in α- und β-Kertschenit). Eine solche Umwandlung wird durch das Ostwald'sche Gesetz geregelt.

3. Die Zwischenprodukte des Umwandlungsprozesses 2 können sich mischen und es entsteht ein inhomogenes System $A + nA_1 + mA_2 + \ldots + xB$. $n, m \ldots x$ sind Größen, die von der gegenseitigen Umwandlungsgeschwindigkeit abhängen. (Thomsonit, Hydrothomsonit, Galloisit; Olivin, Serpentin, Sepiolith, Parasepiolith; das System *U-Ra* und die weiteren Zerfallsprodukte.)

4. Allmählicher Übergang von *A* zu *B*. Die Homogenität der Substanz wird nicht zerstört, das optische Verhalten ändert sich kontinuierlich (Baueritisierung Rinnes; Auslauung des Eisens aus Orthosilikaten und seine Oxydation, Vernadsky; Zerfall zahlreicher Alumosilikate, Glinka usw.). Dieser Typus hat eine enorme Verbreitung in der Verwitterungskruste und bei der Bodenbildung.

Das Gesetz Ostwalds in geochemischen Prozessen erklärt nicht nur die Bildung weniger stabiler kolloidaler natürlicher Mineralien und künstlich erhaltener Verbindungen, sondern auch das Entstehen bei Umwandlungsprozessen labiler polymorpher Modifikationen (Monokliner Schwefel).

Als wichtigste Folge des Gesetzes Ostwalds hebt Verf. hervor, daß ein und dasselbe Mineral sich unter gewissen Bedingungen als stabile, unter anderen als zeitlich labile Verbindung bilden kann. Es existiert folglich die Möglichkeit der Bildung eines und desselben Minerals unter verschiedenen Bedingungen. So z. B. bilden sich: 1. Uralit a) unter Bedingungen der gewöhnlichen Umwandlungsprozesse in den peripherischen Teilen der Erdrinde und b) nach Duparc und Goldschmidt unter Bedingungen der Prozesse postvulkanischen Charakters; 2. Serpentin a) als primäres Produkt magmatischen Charakters (Stubachit) und b) bei niedrigeren Temperaturen als Zersetzungsprodukt verschiedener Mineralien.

Das Ostwald'sche Gesetz erklärt die Mannigfaltigkeit im Mineralreiche ebenso, wie nur durch dasselbe das organische Leben möglich erscheint.

Zum Schluß zählt Verf. die Resultate seiner Arbeit auf, indem er sie nur als vorläufige Anhaltspunkte bei weiteren Untersuchungen betrachten will.

1. Der Begriff »sekundäres Mineral« kann nur bei bestimmten Mineralien unter gewissen genetischen Bedingungen angewandt werden.

2. Der Begriff »Umwandlungsprodukt« sollte wenig stabilen Mineralien und Mineralaggregaten, die sich als Zwischenprodukte bei geochemischen Prozessen bilden, beigelegt werden.

3. Die Möglichkeit der Bildung solcher wenig stabiler Körper ergibt sich a priori aus dem Ostwald'schen Gesetz, aber die große Verbreitung dieser Körper steht in engem Zusammenhang mit dem besonderen Charakter der Prozesse in der Natur.

4. Das Ostwald'sche Gesetz ermöglicht die Erklärung einer ganzen Reihe von mineralbildenden Prozessen, die bisher bestreitbar und rätselhaft erschienen.

5. Es können vier Haupttypen der Umwandlungsprodukte, unter denen zwei inhomogene Aggregate liefern, festgestellt werden.

6. Außer den gewöhnlichen, stufenweise verlaufenden chemischen Reaktionen können in der Natur Prozesse vom physikalisch-chemischen Typus verfolgt werden, wobei die Umwandlung eine kontinuierliche ist und man in jedem Zwischenmoment stabile Körper, die nicht äquimolekularen Verhältnissen entsprechen, vorfindet.

7. Solche Naturprodukte schlägt Verf. vor mutabile Verbindungen zu nennen; ihre Eigenschaften können in vielen Beziehungen mit denjenigen der festen Lösungen oder Dispersionssysteme analogisiert werden.

8. Die Untersuchung mutabiler Verbindungen wird die Zusammensetzung und die Natur einer Reihe von Mineralgruppen erklären können (Chlorite, Zeolithoide) und kann von großer Bedeutung für bodenkundliche Fragen sein.

9. In der Geochemie kommen sehr oft unvollkommene Gleichgewichte vor.

Ref.: Wold. Isküll.

27. A. M. Sokolow (in Petersburg): **Zur Frage über den molekularen Zerfall des Kaolinits bei niedrigeren Erhitzungstemperaturen** (Ber. des Technolog. Inst. K. Nikolaus I. 1913, 22, 1—15).

Prof. Zemjatschensky hat versucht, auf der von Sachse und Becker beobachteten Eigenschaft des Kaolinits bei niedrigeren Erhitzungstemperaturen sich in schwacher Salzsäure zu lösen, eine rationelle Methode quantitativer Analyse der Tone zu gründen. Sie bestand darin, daß eine Tonprobe, nachdem sie bei schwacher Rotglut eine und mehr Stunden geglüht worden war, das ganze Al_2O_3 des Kaolinits in 10 % HCl bei 10-stündiger Behandlung auf dem Wasserbade abgab. Verf. hat diese Methode vielfach geprüft und gefunden, daß zuversichtliche Resultate vom Grade, der Dauer und Gleichmäßigkeit des Glühens abhängen.

Infolgedessen wurden Versuche unternommen, um 1. festzustellen, bei welchen Temperaturen der Zerfall des Kaolinitmoleküls im Zusammenhange mit dem Ausscheiden des Konstitutionswassers beginnt und endigt, 2. quantitative Beziehungen zwischen Verlust an Wasser und Löslichkeit des Al_2O_3 in schwacher Säure zu bestimmen, und 3. die Frage über die strukturelle Gleichheit der vier Hydroxyle des Kaolinits zu lösen.

Als Untersuchungsobjekt diente Gluchow'scher Kaolin.

Für Temperaturen von 200°—300° wurde der Trockenschrank, von 400°—600° ein elektrischer Muffelofen, von 700°—1000° ein Kryptolofen angewandt. Pyrometer Le Chatelier. Die Erhitzungsdauer wurde zu 1, 3 und 5 Stunden gewählt. Nach dem Glühen wurde jede Probe (etwa 1 g) gewogen, mit 25—30 ccm 16 % HCl 2 Stunden auf dem Wasserbade bearbeitet und das Filtrat analysiert.

Die Resultate sind folgende:

Einstündiges Glühen.

Temperatur:	Wasserverlust in %:	Aufgelöstes Al_2O_3 in %:
200°	0,32	1,13
300	0,72	2,12
400	0,67	2,08
500	2,33	4,49
600	10,49	28,46
700	11,92	32,30
800	12,99	34,66
900	13,21	0,21
1000	13,21	0,00

Dreistündiges Glühen.

t°:	H_2O in %:	Al_2O_3 in %:
400°	0,94	2,61
500	10,77	28,80
600	11,93	31,85
700	12,40	—
800	12,99	34,61

Fünfstündiges Glühen.

t^o:	H_2O in %:	Al_2O_3 in %:
400°	3,85	—
500	11,20	28,99
600	—	33,74
700	12,94	33,96
800	13,00	34,67

Diese Resultate sind auch graphisch dargestellt worden.

Innerhalb der angewandten Grenzen übt die Erhitzungsdauer keine merkliche hemmende Wirkung auf die Löslichkeit des *Al*-Oxydes aus.

Rechnet man die erhaltenen Werte so um, wie sie in der untenstehenden Tabelle angegeben sind, so erhält man für alle in Frage kommenden Temperaturen und Glühungsdauern zwischen dem in Lösung übergehenden Al_2O_3 und dem vertriebenen Wasser ein konstantes Verhältnis 1 : 2, d. h. 2 Molekülen entweichenden Wassers entspricht 1 Molekül lösbaren *Al*-Oxydes.

Temperatur u. Erhitzungsdauer:	Glühverlust in %:	Lösbares Al_2O_3 in %:	Molekülverhältnis $Al_2O_3 : H_2O$:
300° 1 Stunde	0,72	2,12	1 : 1,91
400 1 »	0,67	2,08	1 : 2,03
» 3 »	0,94	2,61	1 : 2,00
» 5 »	3,85	—	—
500 1 »	2,33	—	—
» 3 »	10,77	28,80	1 : 2,12
» 5 »	11,20	—	—
600 1 »	10,94	28,46	1 : 2,14
» 3 »	11,93	31,85	1 : 2,12
» 5 »	—	—	—
700 1 »	11,92	32,30	1 : 2,06
» 3 »	12,40	—	—
» 5 »	12,94	33,96	1 : 2,12
800 1 »	12,99	34,66	1 : 2,12
» 3 »	12,99	34,61	1 : 2,06
» 5 »	13,00	34,67	1 : 2,12

Verf. betrachtet die beschriebene Eigenschaft des Kaolins als Resultat des Zerfalls in einzelne Oxyde. Außer der Löslichkeit des *Al*-Oxydes wird dies noch dadurch bewiesen, daß die Kieselsäure in schwache Alkalilösungen übergeht.

Die altbekannten hydraulitischen Eigenschaften schwach gebrannter Lehme finden ihre Erklärung in der Anwesenheit amorpher, zur synthetischen Reaktion fähiger Kieselsäure. Die größte Hydraulität gewinnt der Lehm unter Bedingungen, die dem maximalen Zerfall des Kaolinits entsprechen.

Ref.: Wold. Isküll.

28. **P. L. Drawert** (in Kasan): **Beiträge zur Ethnographie und Geographie des Jakutsker Gebiets** (Sitz.-Ber. d. Natur. Ges. an d. Universität Kasan 1911—1912, 278, 1—48).

Dank der starken Mineralführung der Gewässer im genannten Gebiete werden bei trockener Zeit größere Strecken mit Salzausblühungen bedeckt (westlich von Jakutsk auf der zweiten Lena-Terrasse). Die Ausblühungen bestehen aus

pulverartigen lockeren Anhäufungen, mehligem Anflug oder dichten, bis 0,5 cm dicken Krusten, die ein Gemisch von Soda, Thermonatrit, Mirabilit und Chlornatrium darstellen. Besonders reich ist das Gebiet an Chlornatrium, welches in Ablagerungen und in Seen verbreitet vorkommt. Bei geeigneter Wintertemperatur scheidet das salzreiche Wasser früher beschriebenes hydratisiertes *NaCl* aus (diese Zeitschr. **50**, 76—77). Zum Schluß teilt Verf. ältere Literaturangaben über den Fund der *NaCl*-Hydrate mit.

Ref.: Wold. Isküll.

29. N. A. Morosow (in Petersburg): **Das Allah-Verdi-Vorkommen der Kupfererze in Transkaukasien, seine Gesteine und Genesis** (Ann. de l'Inst. Polytechn. Pierre le Gr. 1912, **17**, 111—194, 347—350; französ. Resumé).

Verf. beschreibt seine Untersuchungen der Kupfererzlagerstätte Allah-Verdi (Kreis Bortschalinsk, Gouv. Tiflis) und vergleicht dieselbe mit anderen transkaukasischen Kupfererzvorkommen, wie: Dzansul (Gouv. Batum, Trialeter Berge), Katar-Kawart (Bezirk Zangesur, Gouv. Elisawetpol) und Kedabek (Gouv. Elisawetpol).

Ref.: Wold. Isküll.

30. J. J. Ginsburg (in Petersburg): **Kaolin und seine Entstehung** (Ebenda, 245—342, 711—817, **18**, 255—353; deutsch. Resumé).

Verf. gibt einen ausführlichen litterarischen Überblick über die Bildung des Kaolins, macht einen Versuch der Frage über die Entstehung der Kaoline Südrußlands näher zu treten, und bespricht seine eigenen Beobachtungen im Gebiete der russischen Kaolinlagerstätten.

Die Arbeit ist nach folgendem Programm, das als abgekürztes Inhaltsverzeichnis gegeben sei, ausgeführt.

Kap. I. Unterschied zwischen Verwitterung und Kaolinisierung. U. a. werden Versuche gemacht, die Prozesse und Produkte der Verwitterung zu klassifizieren.

Kap. II. Verschiedene Arten der Kaolinlager.
1. Primärer Kaolin aus Eruptivgesteinen.
2. Primärer Kaolin aus Sedimentgesteinen.
3. Sekundärer Kaolin.

Kap. III. Tiefe der Kaolinlager.

Kap. IV. Bildung und Zusammensetzung der Kaoline.

Kap. V. Verwitterung der Feldspäte und Feldspatgesteine.
1. Wasser- und Säurewirkung auf Feldspäte.
2. Wirkung der Salze und Alkalien auf Feldspäte.
3. Wirkung der Salze auf Feldspatgesteine im Laboratorium und in der Natur.
4. Wirkung starker Säuren auf Gesteine im Laboratorium und in der Natur.
5. Wirkung schwacher Säuren auf Gesteine im Laboratorium und in der Natur.
6. Wirkung der Humussäuren und Salze auf Feldspäte und Gesteine, künstliche und in der Natur.

Kap. VI. Entstehung der Kaolinlagerstätten.
1. Theorien der postvulkanischen Bildungsweise.
2. Theorie der Sumpfwässer.
3. Verwitterungstheorie.

Literaturverzeichnis.

Verzeichnis der südrussischen Kaolinlagerstätten.

Ref.: Wold. Isküll.

31. N. Konstantinow und **B. Seliwanow** (in Petersburg): **Über künstliche Darstellung und Schmelzbarkeit der *Fe-Ca*-Silikate** (Ann. de l'Inst. Polytechn. Pierre le Gr. 1912, **17**, 427—445).

Verff. untersuchten das System $FeSiO_3 + CaSiO_3$, das in der Natur seine Vertreter in der Wollastonit—Hedenbergit—Hypersthen-Reihe hat.

Nach der Schilderung der betreffenden Literatur beschreiben Verff. die Methode ihrer Untersuchung, die teils thermisch und teils optisch vollzogen wurde. Als Ausgangsmaterial dienten: FeO aus oxalsaurem Eisenoxydul, CaO aus geglühtem $CaCO_3$ und SiO_2 entweder als Anhydrid oder als reiner Quarzstand. Synthesiert wurde in eisernen und Morgantiegeln im Kryptolofen.

$FeSiO_3$ krystallisierte nur bei langsamer Abkühlung gut. Erstarrungspunkt bei 1145—1160°. Bruch hellgrau mit einer schwachgelben Nuance.

Im Gebiete der Mischung $FeSiO_3 + CaSiO_3$ bis 65% Mol. $CaSiO_3$ konnte an den Dünnschliffen der sehr feinen Struktur wegen nur die Doppelbrechung bestimmt werden, die niedriger war, als diejenige des Pseudowollastonits ist. Einzelne Körner besaßen nach Ussow $2V = -71°$. Farbe gelblichbraun.

Von 65% Mol. $CaSiO_3$ an scheidet das System Pseudowollastonit aus. Die Schmelztemperatur des letzteren ist 1510°. Eine vollkommene Krystallisation konnte bei 80—100% $CaSiO_3$ beobachtet werden. Dünnschliffe aus diesem Gebiete wiesen eine homogene Struktur auf. Farblose, lange, prismatische Krystalle hatten hohe Doppelbrechung; Ussow bestimmte $2V = 4—5°$.

Die Kurve liefert keinen Punkt mit dem Verhältnis $FeSiO_3 : CaSiO_3 = 1:1$, welches bei dem Hedenbergit angenommen wird. Der Hedenbergit könnte somit als ein Produkt sekundären Zerfalls bei langsamer Abkühlung angenommen oder nach Kurnakow zum Typus chemischer Verbindungen von variabler Zusammensetzung der festen Phase gezählt werden. Ob die feinen Krystalle des mittleren Gebietes mit dem Hedenbergit identisch sind, ist schwer zu entscheiden.

Ref.: Wold. Isküll.

32. S. F. Žemčužnyi (Shemtschushny) und **P. J. Lebedew** (in Petersburg): **Übersicht der in den Laboratorien für Mineralogie und allgemeine Chemie 1906—1912 ausgeführten Arbeiten auf dem Gebiete der thermischen und optischen Analyse der Silikate und Salze** (Ebenda, 18, 225—254).

Verff. beschreiben eingehend die bei den im Polytechnikum zu Petersburg vollzogenen Schmelzversuchen angewandten Methoden und geben einen systematischen Überblick der Resultate der thermischen und optischen Untersuchungen, die in Tabellen zusammengefaßt werden. Zum Schluß wird ein Verzeichnis der Arbeiten mitgeteilt.

Ref.: Wold. Isküll.

33. K. W. Charitschkow (in Tiflis): **Die Asphalttheorie der Naphthabildung und neuere Arbeiten über die Genesis des Naphthas** (Journ. russ. phys.-chem. Ges. Chem. Teil 1912, **44**, 354—359).

Verf. gibt experimentelle Versuche über die Darstellung des künstlichen Naphthas, deren Resultate als Basis seiner Asphalttheorie dienen, an.

Die Theorie betrachtet das Naphtha als ein Produkt destruktiven Prozesses und ergänzt die schon vorhandene Theorie der anorganischen Bildung des Erdöls.

Ref.: Wold. Isküll.

34. K. Grinakowsky (in Tomsk): **Über die Bildung der Kombinationsstreifung, Kombinationsflächen und Zerstörung der Chromalaunkrystalle beim Auflösen** (Journ. russ. phys.-chem. Ges. Chem. Teil. 1912, 44, 802—818).

Die Frage der Bildung der Kombinationsstreifung wurde erst in letzter Zeit von Vernadsky und Pawlow theoretisch untersucht.

Bei Untersuchungen über Krystallisationsschnelligkeit gesättigter Lösungen verschiedener Krystallhydrate und Auflösungsgeschwindigkeit der Krystallflächen beobachtete Verf. auch die Streifung und andere Auflösungserscheinungen der Krystalle.

Die Bildung der Streifung und Kombinationsflächen ist eng mit der Frage der Krystallisations- und Auflösungsgeschwindigkeit verbunden.

Nachdem Verf. die in Frage kommende Literatur besprochen hat, werden vorgenommene Versuche beschrieben.

Die gewonnenen Ergebnisse sind im folgenden aufgezählt:

1. Das Studium der bei Auflösung oktaëdrischer Chromalaunkrystalle hervorgerufenen Deformationen führt zur Annahme, daß nicht alle gleichnamigen Elemente der Krystallbegrenzung eine und dieselbe Auflösungsgeschwindigkeit besitzen und daß ungesättigter oder übersättigter Zustand der Lösungen auf verschiedene gleichnamige Elemente eines Polyeders verschieden wirkt und von der Temperatur abhängt.

2. Bei niedrigeren Temperaturen kann man geringere Auflösung der Winkel und Kanten, bei höheren Temperaturen — der Flächen erwarten. Die Kanten stumpfer Winkel sind stabiler als die Spitzen der vierkantigen Winkel bei niedrigerer Temperatur und umgekehrt bei höherer Temperatur.

3. Die These Pawlows, daß die äußerste Schicht der krystallinen Substanz vektorielle Eigenschaften besitzt, die die allgemeine Richtung der Deformation bestimmen, ist bis zu einer gewissen Grenze und zwar bis zum Zwillingszerfall [?] gültig.

4. Der Zwillingszerfall [?] deutet auf Anwesenheit einer Temperaturgrenze für das mögliche Gleichgewicht des Systems Krystall + Mutterlauge, bei der die Oberflächenenergie der Krystallform ein Maximum ist.

5. Die Richtung und der Lauf der Deformation zeigen, daß das Oktaëder die stabilste Form darstellt und der Übergang zu den weniger stabilen Formen vom Rhombendodekaëder zum Würfel und Trapezoëder geschieht.

6. Der Übergang der grünvioletten Modifikation des Chromalauns in die grüne findet bei 78° C. statt.

Ref.. Wold. Isküll.

35. W. Ipatjew und **B. Zwjagin** (in Petersburg): **Über die Verdrängung der Metalle aus wässerigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen** (Ebenda, 1712—1714).

Verff. weisen in der Arbeit darauf hin, daß bei 200° aus $\frac{1}{1}$ norm. und $\frac{1}{5}$ norm. Kobaltnitratlösung im Glasrohre unter Wasserstoffdruck krystallinisches schwarzbraunes *CoO* (ebenso wie *CuO* aus Kupfernitrat erhalten wurde; diese Zeitschr. **51**, 290; **53**, 621) ausscheidet.

Ein krystallinisches *NiO*-Produkt konnte unter ebensolchen Bedingungen nicht erhalten werden.

Ref.: Wold. Isküll.

36. P. Krotow (in Kasan): **Geologische Untersuchungen im westlichen Teil des Gouv. Wjätka** (Mém. du Com. Géol. russ. 1912. Liv. **64**, 1—128, deutsch. Resumé).

Unter den nutzbaren Mineralien im untersuchten Gebiet nennt Verf. Gips, Sumpf- und Wiesenerze (Dorf Autaki am Fl. Wjätka u. a.), Malachit und Azurit aus permischen Sandsteinen (am rechten Wjätkaufer flußabwärts vom Dorfe Ssorwish).

Ref.: Wold. Isküll.

37. J. Morozewicz (in Krakau): **Das Vorkommen von gediegenem Kupfer auf den Komandor-Inseln** (Mém. du Com. Géol. russ. 1912. Liv. **72**, russ. und deutsch.).

Nach einer geologischen Beschreibung der Gegend und petrographischer Charakteristik ihrer Gesteine schildert Verf. zwei Vorkommen von gediegenem Kupfer von der Kupferinsel (Mednyj Ostrow). Das eine von diesen Vorkommen liegt an der Küste des Kap bei den Bobrowyje Kamni, das andere auf dem Bergrücken am Paß zwischen dem letzten Rhyolithberge und dem Tuffberge, der den Bergrücken abschließt und steil zu den Bobrowyje Kamni abfällt.

Die *Cu*-Vorkommen charakterisiert Verf. durch Beschreibung einzelner Stufen.

Im Küstenvorkommen ist das allgemeine Schema der Sekretionskrystallisation im Basalttuff folgendes:

1. dichter grauer Quarz (1. Generation);
2. dichter rotbrauner Kalkspat ohne Kupfer, oder körniger weißer Kalkspat mit oder ohne Kupfer (1. Generation);
3. krystallisierter Quarz (2. Generation);
4. Kalkspat körnig oder in Krystallen (2. Generation) und
5. Gediegen Kupfer.

Der Calcit 2. Generation stellt würfelförmige inverse Rhomboëder $\{99\bar{6}\}$ mit kleinem matten $\{111\}$ und einem Skalenoëder (konvexe Flächen), zuweilen zusammen mit sehr flachen, linienartigen, rhomboëdrischen Krystallen vor. Auf einer birnenartigen Höhlung wurde ein flacher Zwilling von zwei $\{99\bar{6}\}$, die mit der Fläche $\{100\}$ zusammengewachsen waren, gefunden.

Der Quarz 2. Generation ist entweder durch rosettenartige Drusen feiner Krystalle repräsentiert, oder er wurde an beiden Enden entwickelt in nicht schlechten 3—4 mm langen Krystallen angetroffen; da die prismatischen Flächen der Krystalle schwach ausgeprägt sind, so erinnern sie an bipyramidalen pyrogenen Quarz.

Das Kupfer bildet unregelmäßige Körner, drahtartige Ausscheidungen, Plättchen, Dendriten u. a. Bildungsformen.

Das angegebene Schema wird durch die Anwesenheit der Zeolithe ergänzt, deren Krystallisation vor der Ablagerung der 2. Generation des Calcits vor sich gegangen ist. Von Zeolithen werden Analcim in der Form $\{211\}$ und Ptilolith als zarte weiße Fasern genannt.

Das Vorkommen am Bergrücken liegt ebenfalls in grüngrauem Basalttuff. Hier kommt das gediegene Kupfer haupsächlich in Paragenesis mit den Zeolithen vor, sodaß der Kalkspat stellenweise eine untergeordnete Rolle spielt und Quarz augenscheinlich gänzlich fehlt.

Das Krystallisationsschema dieses Vorkommens ist folgendes:

1. freie Eisenoxyde (hauptsächlich erdiger Roteisenstein);
2. Kalkspat, meist weiß und körnig.

3. Zeolithe: Analcim (bis 1 cm große Krystalle mit {211}) und Stellerit (ein neuer Zeolith; beschrieben diese Zeitschr. **50**, 654—656);
4. Gediegen Kupfer (Körner, Draht usw.).

Nach Staronka hat der Analcim folgende Zusammensetzung:

SiO_2 . . .	55,06
Al_2O_3 . . .	23,08
Na_2O . . .	14,11
H_2O . . .	8,43
	100,68

In eluvialen Tuffseifen dieses Vorkommens wurden freie Kupferstufen gefunden, welche dreierlei sind: a) ungleichmäßige, poröse, durchflochtene Plättchen, b) Gruppen kleiner verzerrter Krystalle mit {110} und c) große freie {110} und Verwachsungen dieser Form. Staronka fand in einem von Grünspan gereinigten Plättchen *Cu* 99,77% (gravimetrisch) und 100% (elektrolytisch). Das Kupfer ist somit ein chemisch reines Metall.

Außerhalb der genannten *Cu*-Vorkommen hat Verf. auf Hohlräumen im Tuff und Natronrhyolith sekundäre Bildungen angetroffen, die Calcit und Zeolithe und kein Kupfer enthalten.

1. Im Tuffschutt an der Bucht Retschnaja kommen flache Geoden vor, die mit einer 2—3 mm dicken Desminschicht bedekt sind. Halbdurchsichtige Krystalle weisen {010}, {001} und {110} auf. Spez. Gewicht 2,175 (14° C).

Die Analyse von Janczewsky ergab:

SiO_2 . . .	57,40
Al_2O_3 . . .	15,55
CaO . . .	8,38
MgO . . .	0,46
H_2O . . .	18,66
	100,45

Unter den Desminprismen wurden einige rhomboëdrische Chabasitkrystalle gefunden.

2. An demselben Orte kommt auch Laumontit vor. Er füllt Tuffspalten aus und umhüllt seine gesonderten Stücke. An frei entwickelten Krystallen wurden die Formen {110} und {101} beobachtet:

Nach Janczewsky enthält der Laumontit:

SiO_2 . . .	52,45
Al_2O_3 . . .	22,35
CaO . . .	12,32
MgO . . .	0,40
N_2O . . .	13,79
	101,31

Grobes Pulver, das in feuchter Atmosphäre oder unter Wasser gelegen hatte, ergab H_2O . . . 15,26%, folglich soviel, als die Formel $CaAl_2Si_4O_{12} + 4H_2O$ verlangt.

Der den Laumontit bedeckende Calcit besteht aus $\{99\bar{6}\}$, kleinem {111} und untergeordneten matten Flächen eines unbestimmbaren Rhomboëders.

3. Der Calcit aus Adern im verwitterten Natronrhyolith der Bucht Retschnaja enthält nach Kreutz folgende Formen: {201}, {100}, {9$\bar{3}\bar{3}$}, {3$\bar{1}\bar{1}$} und {99$\bar{6}$}; seltener ist {110} und ein nicht näher bestimmbarer Rhomboëder.

4. Aus Mandeln im Natronrhyolith des Kap Peschtschanyj nennt Verf. rosettenroten Laumontit von der Form desjenigen aus der Bucht Retschnaja.

Die Arbeit schließt mit einer eingehenden Besprechung der Genesis der Vorkommen von gediegenem Kupfer und diesbezüglicher Versuche im Laboratorium und einer Aufzählung der gewonnenen Resultate.

Ref.: Wold. Isküll.

38. S. P. Popow (in Nowo-Alexandria): **Die Mineralien der Erzlager der Halbinseln Kertsch und Taman** (Annuaire Géol. et Min. d. l. Russie. 1912, **14**, 34—37; französ.).

Autoreferat der bereits in dieser Zeitschr. **52**, 606—614 angezeigten Arbeit.

Ref.: Wold. Isküll.

39. P. N. Tschirwinsky (in Nowotscherkassk): **Über eine gangähnliche Bildung aus der Kohlengrube Nadeshda bei der Stadt Alexandrowsk-Gruschewsky im Dongebiet** (Annuaire Géol. et Min. d. l. Russie. 1912, **14**, 166—169; deutsch. Resumé).

Verf. berichtet über Pyrit, Baryt und Calcit aus einer aus Bruchstücken karbonischen Sandsteins zusammgesetzten Brekzie.

Pyrit. 4—5 mm große kubo-oktaëdrische Krystalle oder fein krystalliner Staub.

Baryt. Bis 1 cm große, an den Kanten gelblich durchscheinende, matte oder glasglänzende Krystalle. Öfters sind die Krystalle zonar aufgebaut. Der Baryt enthält nach Akentjew Sr und Ca.

Calcit. Tuffartige, mehlige bis dichte Krusten und Beschläge, selten schlecht ausgebildete, 1—2 mm große Rhomboëder. Der Calcit enthält mechanisch beigemengten Kohlenstaub.

Ref.: Wold. Isküll.

40. K. J. Timofejew (in Kiew): **Analyse des Olivins aus dem Braginschen Meteoriten** (Ebenda, 169).

Verf. hat den Olivin des bei dem Dorfe Kruki (Gouv. Minsk, Kreis Retschinsk) gefundenen Meteoriten (siehe Ref. Nr. 2) chemisch untersucht und gefunden:

SiO_2 . . .	39,87
Al_2O_3 . . .	0,35
MgO . . .	47,35
FeO . . .	11,96
	99,53

Mn wurde nicht bestimmt.

A. Inostranzew gab 1869 eine der obigen Analyse nahe Zusammensetzung des Olivins aus dem von ihm untersuchten Braginschen Meteoriten an.

Ref.: Wold. Isküll.

41. K. J. Timofejew (in Kiew): **Zur Petrographie des zentralen Kaukasus. Andesit-Dacite des Plateaus Keli und des Flusses Liachwa** (Annuaire Géol. et Min. d. l. Russie. 1912, **14**, 170—173).

Unter den porphyrartigen Einsprenglingen der Gesteine des Plateaus Keli befindet sich ein Pyroxen, welcher von verschiedenen Forschern entweder als Enstatit, Bronzit oder Hypersthen betrachtet wurde.

Das Mineral ist durchsichtig, gerade auslöschend. Pleochroïsmus unbemerkbar. $2V = 80^\circ$; optisch negativ.

Die Analyse ergab:

SiO_2 . . .	54,07
Al_2O_3 . . .	3,20
Fe_2O_3 . . .	5,12
FeO . . .	12,73
MgO . . .	21,24
CaO . . .	3,58
	99,94

Hieraus wird die Formel $FeSiO_3 \cdot 3\,MgSiO_3$ berechnet. Die übrigen Bestandteile verteilen sich gut unter $2\,CaSiO_3$, Al_2SiO_5 und Fe_2SiO_5.

Auf Grund der Untersuchung schließt Verf., daß der Pyroxen als ein eisenreicher Bronzit oder eisenarmer Hypersthen zu betrachten ist.

Ref.: Wold. Isküll.

42. P. N. Tschirwinsky (in Nowotscherkassk): **Existiert eine kubische Modifikation des krystallisierten Wassers?** (Ebenda, 280—282; französ. Resumé).

Die Versuche von Wallerant und Barendrecht beweisen die Existenz der kubischen Modifikation des krystallisierten Wassers nicht. Weitere Untersuchungen werden vielleicht zeigen, daß zu dieser Symmetrie das Eis II oder III G. Tammann's gehört.

Ref.: Wold. Isküll.

43. L. Jugovics (in Budapest): **Krystallographische Studien an ungarischen Mineralien** (Annales hist.-natur. Musei Nat. Hungar. 1912, **10**, 301—310 ungar. 311—318 deutsch. Mit zwei Tafeln).

1. Calcit von Kosd. NO. von Vácz (Komitat Pest P. S.) am südlichsten Abhange des Nagysvál-Berges bei der Gemeinde Kosd wird auf mitteleocäne Kohle Bergbau getrieben. In den Hohlräumen und Spalten des durchbrochenen Kalksteines und Mergels finden sich Calcitkrystalle, von verschiedener Größe (3—10 mm), immer nur an einem Ende entwickelt. Beobachtet wurden die Formen:

$a\{11\bar{2}0\} = \{10\bar{1}\}$	$\alpha\{44\bar{8}3\} = \{51\bar{3}\}$
$r\{10\bar{1}1\} = \{100\}$	$v\{21\bar{3}1\} = \{20\bar{1}\}$
$e\{01\bar{1}2\} = \{110\}$	$t\{21\bar{3}4\} = \{310\}$
$f\{02\bar{2}1\} = \{11\bar{1}\}$	$E\{41\bar{5}6\} = \{510\}$
$\pi\{11\bar{2}3\} = \{210\}$	$q\{51\bar{6}7\} = \{610\}$
	$\{7.2.\bar{9}.11\} = \{920\}$

Es wurden drei Kombinationstypen unterschieden; die Krystalle des I. Typus sind wasserklare, kurze Prismen der Kombination a, e, f, α[1]).

Die Krystalle des II. Typus sind flächenreicher, und haben rhomboëdrischen Habitus, welcher durch breitere Flächen von v, e, r und E hervorgerufen wird; die Kombinationen sind v, e, E, a r, π; v, r, E, e, π, f, α[2]).

Die Krystalle des III. Typus sind am besten ausgebildet und sind skalenoëdrisch durch das Vorwalten von $v\{21\bar{3}1\}$, die größeren, terminalen Flächen sind entweder $e\{01\bar{1}2\}$ oder $r\{10\bar{1}1\}$. An den Kombinationen finden sich die Formen: a, r, e, f, v, t, q, $\{5.2.\bar{9}.11\}$[3]).

2. Calcit von Rókahegy. Die Krystalle sind von einer Lehmgrube am Fuße des Rókahegy bei der Gemeinde Üröm (Komitat Pest P. S.); vom selben Fundorte wurden die Calcite des Dachsteinkalkes von G. Melczer[4]) untersucht.

Die Calcitkrystalle sind auf in Ton eingeschlossenen Sandsteintrümmern aufgewachsen, gewöhnlich farblos und von einer Größe von 3—8 mm. Die Kombinationen haben flachrhomboëdrischen Habitus durch das Vorherrschen von $e\{01\bar{1}2\}$, die übrigen Formen sind $\varepsilon\{01\bar{1}1\}$, $\Phi\{05\bar{5}4\}$, $M\{40\bar{4}1\}$, $v\{21\bar{3}1\}$. Auf dem Calcit sitzen Gipskrystalle jüngerer Bildung von der einfachen Kombination $m\{110\}$, $b\{010\}$, $l\{111\}$.

3. Aragonit von Somoskö. In Blasenräumen und Spalten des Basaltes bei der Gemeinde Somoskö (Kom. Nógrád) kommt Aragonit vor, hauptsächlich im westlichen Teile des Steinbruches »Macskalyuk«. Die nach der Vertikalaxe gestreckten Krystalle sitzen auf einer gelblichen Calcit- oder Aragonitunterlage, oft strahlig angeordnet, und haben eine Länge von 1—9 mm, ihr Habitus ist nadel- oder säulenförmig. Größtenteils sind die Krystalle Zwillinge nach $m\{110\}$, und zwar häufiger die prismatischen als die nadelförmigen Krystalle. Beobachtet wurden folgende Formen:

$c\{001\}$	$P\{0.19.1\}$	$v\{031\}$
$b\{010\}$	$\mu\{0.16.1\}$	$i\{021\}$
$m\{110\}$	$\vartheta\{0.14.1\}$	$k\{011\}$
$Y\{0.40.1\}$	$\varepsilon\{0.13.1\}$	$x\{012\}$
$X\{0.35.1\}$	$j\{0.12.1\}$	$p\{111\}$
$W\{0.32.1\}$	$I\{0.10.1\}$	$\xi\{441\}$
$V\{0.30.1\}$	$\nu\{081\}$	$\pi\{24.24.1\}$
$U\{0.27.1\}$	$e\{051\}$	$S\{121\}$
$\eta\{0.24.1\}$	$h\{041\}$	$E\{132\}$
$R\{0.45.2\}$	$C\{072\}$	$H\{125\}$

Bezüglich der Winkelwerte, Ausbildung der einzelnen Formen und Kombinationen muß auf die Originalarbeit hingewiesen werden.

Ref.: K. Zimányi.

---

1) Auf Taf. III in Fig. 2 soll die Buchstabenbezeichnung der Pyramide II. Ordnung α sein statt v.

2) Taf. III in Fig. 4 und 5 ist für die Pyramide II. Ordnung π statt n zu setzen.

3) In der Winkeltabelle auf S. 304—305 der Originalarbeit sind die Indices einiger Flächen unrichtig angegeben; es soll heißen auf

S. 304 Z. 3 v. u. $3\bar{1}\bar{2}4$ statt $\bar{2}314$
» 305 » 3 v. o. $\bar{5}6\bar{1}7$ » $\bar{5}167$
» » » 10 v. o. $\bar{4}5\bar{1}6$ » $\bar{4}516$
» » » 13 v. o. $\bar{7}.9.\bar{2}.11$ statt $\bar{7}.9.2.11$.

4) Refer. diese Zeitschr. 1900, **32**, 621.

44. L. Jugovics (in Budapest): **Mineralogische Mitteilungen** (Ebenda, 593—595 ungarisch, 597—598 deutsch. Mit 2 Textfiguren).

Im Dachsteinkalke des Rókahegy[1]) findet man in den Spalten neben Calcit seltener auch Baryt, dessen Krystalle tafelförmig und nach der Brachyaxe gestreckt sind. Durch Messung wurden folgende Formen nachgewiesen:

$c\{001\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$, $m\{110\}$, $o\{011\}$, $u\{101\}$, $d\{102\}$, $l\{104\}$, $\eta\{320\}$, $\lambda\{210\}$, $\varkappa\{111\}$, $r\{112\}$.

Dominierende Form ist $c\{001\}$, mit großen Flächen ausgebildet $o\{011\}$.

Ein neuer Fundort des Fluorits ist Csövár (Komitat Nógrád), er findet sich in Spalten eines hellgrauen Raibler Kalksteines NW. von der Gemeinde. Die violblauen, durchscheinenden Krystalle sind Hexaëder und haben eine Kantenlänge von 5—11 mm; zuweilen sind die Ecken vom Oktaëder abgestumpft. Neben Fluorit finden sich auch gut ausgebildete Calcit- und Barytkrystalle.

Ref.: K. Zimányi.

45. K. Zimányi (in Budapest): **Pyrit aus Colorado** (Ebenda, 641—643 ungarisch, 643—644 deutsch. Mit 2 Textfiguren).

Es wurde noch ein dritter Krystall untersucht[2]), an welchem die Formen $a\{100\}$, $B\{810\}$, $e\{210\}$, $\varkappa\{850\}$, $\vartheta\{430\}$, $\nu\{650\}$, $d\{110\}$, $o\{111\}$, $n\{211\}$, $m\{311\}$, $p\{221\}$, $s\{321\}$ nachgewiesen wurden. Ref.: K. Zimányi.

46. L. Roth v. Telegd (in Budapest): **Das Feldspatvorkommen bei Teregova im Komitate Krassó-Szörény (Südungarn)** (Földtani Közlöny 1912, **42**, 908—909 ungarisch, 954—956 deutsch).

Westlich und unweit von der Gemeinde kommen im Glimmergneis ausbeißende Pegmatitgänge vor, welche sich zwischen dem Temes-Flusse und Teregova-Bache auf etwa 3 km verfolgen lassen. Die Gänge sind an Biotit sehr arm, und der Kalifeldspat sehr rein. Nach der Analyse, der Brenn- und Schmelzprobe soll der Feldspat eine der besten und brauchbarsten Sorten für industrielle Zwecke sein. Ref.: K. Zimányi.

47. A. Vendl (in Budapest): **Neues Andalusitvorkommen in Ungarn** (Földtani Közlöny 1912, **42**, 909—911 ungarisch, 956—957 deutsch. Mit einer Textfigur).

Im Velenceer Gebirge (Komitat Fejér) kommt in unmittelbarem Kontakt mit dem Granitit ein sehr metamorphosiertes Gestein von grauer Farbe und durchaus krystallinischer Struktur vor. Makroskopisch kann man nur Quarz und Glimmerteilchen, mikroskopisch Quarz, Muskovit, Biotit, Andalusit, Magnetit, Kaolin und den akzessorischen Turmalin unterscheiden.

Der Andalusit bildet größere Anhäufungen von kleinen Körnern, deren Länge nach der Axe c 0,1—0,25 mm ist. Formenbegrenzung konnte nicht festgestellt werden, jedoch die Spaltbarkeit nach $\{110\}$ und das optische Verhalten stimmen mit demjenigen des Andalusits; $\beta = 1{,}635$, $2V = 82^\circ$—84° ca. $c = \mathfrak{a}$, der Pleochroïsmus ist selbst im Dünnschliff auffallend $\mathfrak{a}$ = rosarot, $\mathfrak{b}$ und $\mathfrak{c}$ farblos. Die Andalusitkörner enthalten Magnetitkörnchen als Einschlüsse.

Ref.: K. Zimányi.

1) Vgl. die Fußnote des vorherstehenden Referates.

2) Diese Zeitschr. 1913, **51**, 146.

48. A. Vendl (in Budapest): **Über das »Titaneisen« im Basalte von Eresztvény** (Földtani Közlöny 1912, 42, 911—912 ungarisch, 958—959 deutsch).

Im Basaltsteinbruche »Eresztvény« im Medvesgebirge bei der Gemeinde Somoskö (Komitat Nográd) kommen im Gestein Einschlüsse eines schwarzen, stark metallisch-glänzenden und auffallend stark magnetischen Minerals vor, welches bis jetzt als »Titaneisen« angegeben wurde. Nach der Untersuchung und chemischen Analyse des Verf.s ist jedoch das Mineral ein titanhaltiger Magnetit. Das spezifische Gewicht wurde bei 24,9°—25,1° C. zu 4,807 bestimmt; die quantitative Analyse führte zu folgendem Resultat:

TiO_2	6,58 %
SiO_2	Spuren
FeO	38,32 »
Fe_2O_3	53,68 »
Mn_3O_4	1,03 »
	99,61 %

Ref.: R. Zimányi.

49. Gy. Hevesy (in Budapest): **Über den Nachweis der Aktiniumemanation in den Lösungen aktiniumhaltiger Minerale** (Mathemat. és természettud. Értesítő 1912, 30, 125—134).

In der Abhandlung, welche rein physikalischen Inhalts ist, gibt der Verf. die Versuchsanordnungen und den Gang seiner Untersuchungen ausführlich an. Es wurde 1 g Joachimsthaler Uraninit in Salpetersäure gelöst und in dieser die mittlere Aktivität der Aktiniumemanation bestimmt.

Ref.: K. Zimányi.

50. B. Mauritz (in Budapest): **Beiträge zur Kenntnis der chemischen Verhältnisse des Gyergyó-Ditróer Syenitstockes** (Mathemat. és természettud. Értesítő 1912, 30, 607—631).

Das Ditróer Syenitmassiv (Komitat Csik) wird von zahlreichen Gesteinsgängen durchsetzt, welche ihrer mineralogischen und petrographischen Zusammensetzung nach zu den verschiedenen Gliedern der Foyaitreihe gehören, es sind Tinguait, Camptonit, Essexit und Peridotit.

Die Gesteine werden eingehend petrographisch beschrieben und ihre chemische Zusammensetzung mitgeteilt, auf deren Einzelheiten hier nicht eingegangen werden kann.

Ref.: K. Zimányi.

51. B. Mauritz (in Budapest): **Der Cancrinit von Ditró** (Mathemat. és természettud. Értesítő 1912, 30, 673—687).

Der untersuchte rosenrote Cancrinit kommt in Gesellschaft von Sodalith, Nephelin und Feldspat in pegmatitischen Gängen vor, im Tale des Szabóbaches bei der Einmündung des Kövesbaches. Die Cancrinitindividuen haben einige Zentimeter Länge, sind einschlußfrei, die rosenrote Farbe ist gänzlich homogen, ohne jeden Eisenglimmereinschluß, nur hier und da finden sich einzelne Magnetitoktaëder. Die Cancrinitindividuen sind xenomorph und füllen die Räume zwischen den anderen Gemengteilen vollkommen aus; die prismatische Spaltbarkeit ist sehr gut, die basische nur selten wahrnehmbar.

Sorgfältigst ausgewähltes reines Material wurde analysiert, es hatte die Zusammensetzung:

	Gefunden:	Berechnet:
SiO_2	34,34 %	34,06 %
Al_2O_3	29,62 »	28,82 »
CaO	5,23 »	5,38 »
MnO	0,29 »	0,28 »
Na_2O	19,83 »	19,87 »
K_2O	0,35 »	0,31 »
CO_2	5,59 »	6,20 »
H_2O	5,16 »	5,08 »
	100,41 %	100,00 %

Aus den Analyseresultaten wurde die empirische Formel

$$H_4(Na_2, K_2, Ca, Mn)_3Al_4Si_4O_{21}C$$

berechnet; die Karbonate und das Wasser abgerechnet ergeben sich die folgenden Verhältnisse ($Al_2O_3 = 1$):

$$SiO_2 : Al_2O_3 = 1,96$$
$$R_2O : Al_2O_3 = 1,00.$$

Die einzelnen Verbindungen sind in folgenden Molekülprozenten enthalten:

$H_4Mn_3Al_4Si_4O_{21}C$	0,98 %	23,15 %
$H_4Ca_3Al_4Si_4O_{21}C$	22,17 »	
$H_4K_6Al_4Si_4O_{21}C$	0,88 »	76,85 »
$H_4Na_6Al_4Si_4O_{21}C$	75,97 »	
	100,00 %	100,00 %

Das Mengenverhältnis des Na und Ca steht zwischen 4 : 1 und 3 : 1, es scheint, daß sich diese zwei Bestandteile gegenseitig ersetzen.

An wenig Analysenmaterial aus dem Tale des Ditróbaches wurde erhalten: $SiO_2 = 34,45\%$, $Al_2O_3 = 30,03\%$, $CaO = 4,65\%$, $C_2O + H_2O = 11,04\%$.— Die rosenrote Farbe wird wahrscheinlich durch den geringen MnO-Gehalt hervorgerufen.

Der Verfasser stellte die früheren Cancrinitanalysen zusammen und fand, daß die von ihm für den Ditróer Cancrinit aufgestellte Formel mit keiner der bisherigen (Tschermak, Koch, Rauff, Clarke, Groth usw.) stimmt. Die Ursache dieser Abweichung ist bei den zuverlässigen Analysen in der Bildung des Cancrinits zu suchen. In den meisten Fällen ist der Cancrinit der Elaeolithsyenite sekundärer Bildung; zweifelsohne ist dies der Fall bei dem Ditróer Vorkommen, wo sich der Cancrinit auf Kosten des automorphen Nephelins bildete. In den Dünnschliffen sieht man deutlich, daß der Cancrinit die abgerundeten Nephelinkrystalle kranzförmig umhüllt oder deren siebförmig durchlöcherte Krystalle ausfüllt; oft sind beide Minerale in orientierter Verwachsung.

Die Umsetzung des Nephelins erfolgte im krystallinischen Gestein, wahrscheinlich durch kohlensaures Na (auch Ca) und Wasser. Schematisch kann diese chemische Umsetzung folgenderweise ausgedrückt werden:

$$\underset{\text{Nephelin}}{Al_8Si_9O_{24}Na_8} + 2\,Na_2CO_3 + 4\,H_2O = 2\,\underset{\text{Cancrinit}}{Al_4Si_4O_2,\,Na_6H_4C} + SiO_2$$

Die frei gewordene Kieselsäure wird vielleicht nicht gänzlich aus dem neugebildeten Cancrinit entfernt, und dies verursacht den Kieselsäureüberschuß mancher Analysen.

Der Verf. tritt der Ansicht Thugutt's entgegen, wonach für den aus Nephelin gebildeten Cancrinit der *Fe*-Gehalt charakteristisch wäre.

Ref.: K. Zimányi.

52. **K. Emszt** (in Budapest): **Bericht über die Tätigkeit des chemischen Laboratoriums der kön. ungar. geolog. Anstalt für das Jahr 1912** (A magy. kir. Földtani Intézet ėvi Jelentése 1912-re, 266—280).

Zwei weiße Tone aus der Umgebung von Beregszász (Komitat Bereg) hatten die Zusammensetzung:

	von Kerekhegy:	von der Grube Derekaszög:
SiO_2	65,06%	46,12%
CaO	0,38 »	0,20 »
Al_2O_2	18,02 »	40,68 »
Fe_2O_3	2,46 »	—
K_2O	1,33 »	0,88 »
Na_2O	0,28 »	0,19 »
H_2O	12,81 »	12,90 »
	100,34%	100,17%

Ein Calcit von Rézbánya (Komitat Bihar) hatte die prozentuelle Zusammensetzung:

CaO	55,68%
MgO	0,12 »
CO_2	43,87 »
SiO_2	0,15 »
	99,83%

Der übrige Teil des Berichtes enthält Wasser-, Gesteins- und verschiedene technische Analysen.

Ref.: K. Zimányi.

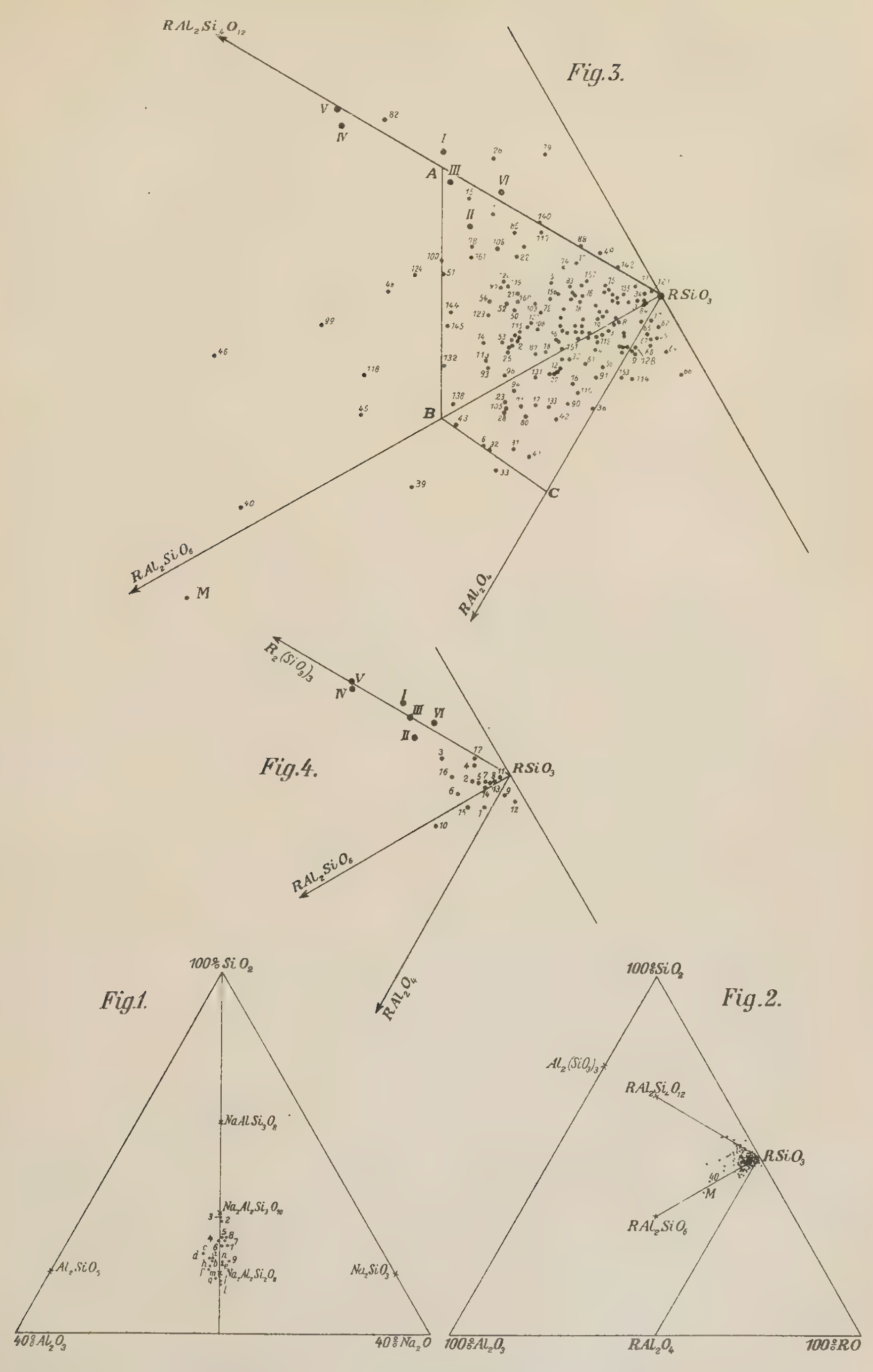
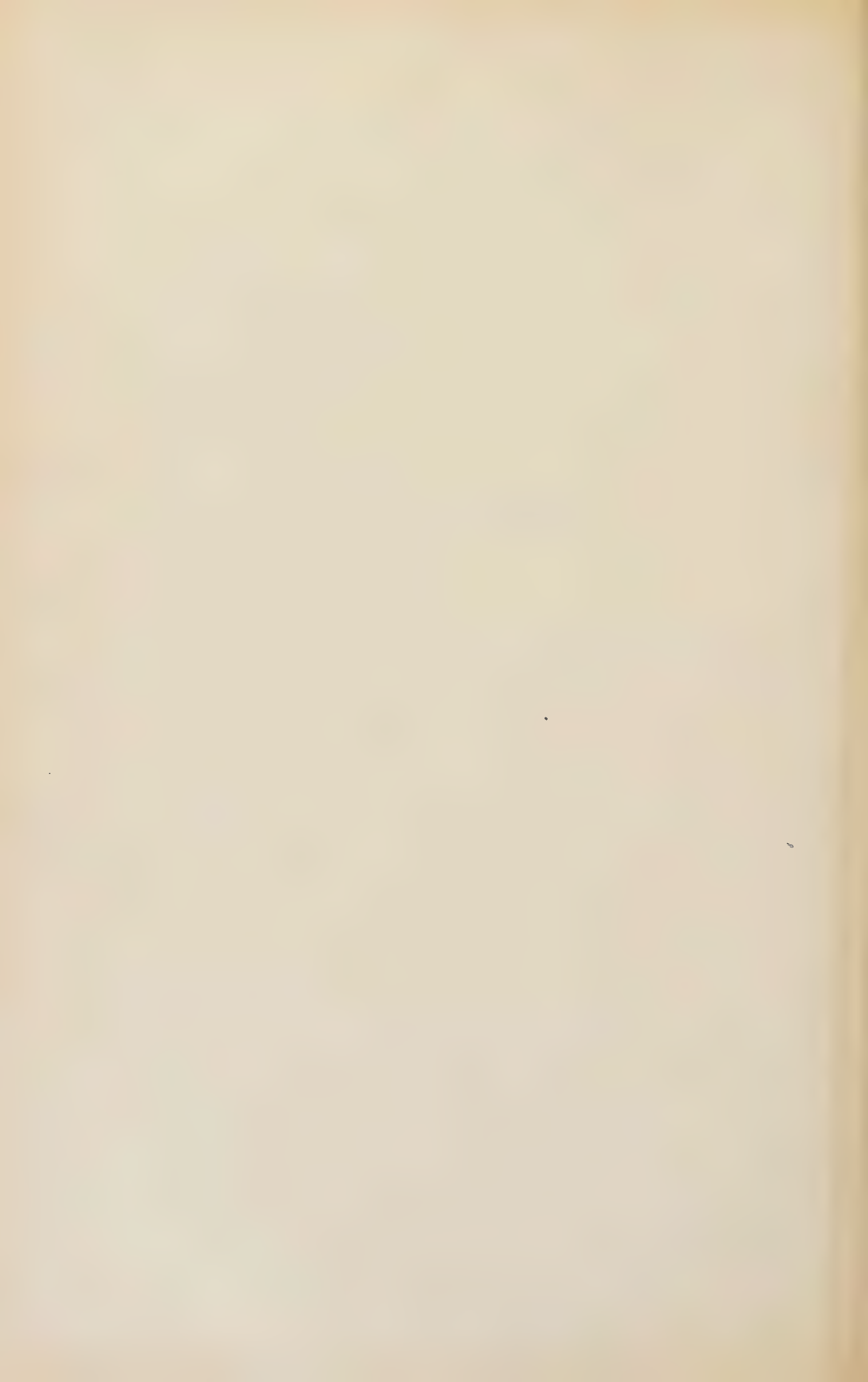


Fig. 3.
$RAl_2Si_4O_{12}$
$RSiO_3$
RAl_2SiO_6
RAl_2O_4
A
B
C
M
Fig. 4.
$R_2(SiO_3)_3$
$RSiO_3$
RAl_2SiO_6
RAl_2O_4
Fig. 1.
100% SiO_2
$NaAlSi_3O_8$
$Na_2Al_2Si_3O_{10}$
$Na_2Al_2Si_2O_8$
Al_2SiO_5
Na_2SiO_3
40% Al_2O_3
40% Na_2O
Fig. 2.
100% SiO_2
$Al_2(SiO_3)_3$
$RAl_2Si_4O_{12}$
$RSiO_3$
RAl_2SiO_6
M
100% Al_2O_3
RAl_2O_4
100% RO



XI. Über das Pasteur'sche Prinzip des Zusammenhanges zwischen molekularer und physikalischer Asymmetrie.

Von

F. M. Jaeger in Groningen.

(Mit 19 Textfiguren.)

§ 1. Durch Pasteur's klassische Untersuchungen[1]) über den Zusammenhang zwischen der sogenannten »molekularen Asymmetrie« der organischen Verbindungen und der optischen Aktivität derselben, und besonders durch die Eigenschaften der Weinsäure, der Traubensäure und ihrer Salze, wurde, wie allgemein bekannt, der Weg zu dieser tieferen Einsicht in die räumliche Konfiguration der Moleküle eingeschlagen, welcher schließlich zu den gegenwärtigen stereochemischen Anschauungen geführt hat.

Das Resultat dieser Untersuchungen Pasteur's kann allgemein wie folgt zusammengefaßt werden: in allen denjenigen Fällen, wo eine Verbindung eine »asymmetrische« Gruppierung der Atome im Molekül besitzt, kann die Möglichkeit des Auftretens der Verbindung in zwei Modifikationen erwartet werden, von welchen die eine in bezug auf die dazu in Betracht kommenden physikalischen Eigenschaften sich gerade wie das Spiegelbild der anderen verhält.

Dieser Schluß hat seiner allgemeinen Fassung wegen mehrmals zu Kommentaren und selbst zu Mißverständnissen Veranlassung gegeben. Der zweite Teil dieses Satzes kann wohl kaum zu Meinungsverschiedenheiten führen; denn es ist klar, daß hier nur vektorielle und nie skalare Größen in Betracht kommen. Thermische, kalorische, volumetrische Konstanten usw. sind immer bei den beiden Modifikationen die gleichen; und es kommen auch von den vektoriellen Eigenschaften nur diejenigen in Betracht, welche nicht durch zentrisch-symmetrische, sondern durch »polare«

1) L. Pasteur, Récherches sur la Dissymmétrie Moléculaire; Leçons professées devant la Société Chimique de Paris 1860.

Vektoren dargestellt werden, und deren Komplex deshalb mit ihrem Spiegelbilde nicht deckbar ist, wie z. B. die optische Drehung, die pyro- und piëzoelektrischen Erscheinungen usw.

Was aber den ersten Teil des Pasteur'schen Satzes betrifft, so kann dabei sofort die Frage gestellt werden: was hat man unter dieser »molekularen Asymmetrie« eigentlich zu verstehen, und unter welchen Bedingungen wird dieselbe auftreten? Die Einführung des Wortes »Asymmetrie« hat gerade in diesen Fällen Mißverständnisse veranlaßt, und hat selbst bei zuverlässigen Autoren zu unrichtigen oder wenigstens ungenügenden Auffassungen geführt in bezug auf die Frage, unter welchen Bedingungen die genannte Asymmetrie auftreten kann[1]).

In der Lehre von den sogenannten »asymmetrischen Atomen« von Le Bel und Van 't Hoff wurde, wie allgemein bekannt, der erste Versuch gemacht, eine rationelle Umschreibung der »molekularen Asymmetrie« zu geben. Seitdem hat man jedoch als notwendige Bedingung, unter welcher die Spiegelbild-Isomerie auftreten kann, die Anwesenheit eines n-wertigen Atoms, welches mit n ungleichartigen Substituenten verbunden ist, vorausgesetzt; ja man hat selbst, wie z. B. Guye[2]), versucht, den mehr oder weniger starken Grad dieser molekularen Asymmetrie in unmittelbaren Zusammenhang mit den mehr oder weniger großen Verschiedenheiten dieser n Atome oder Radikale zu bringen; z. B. in bezug auf die Massen derselben. Des öfteren tritt hier bei den Chemikern die Vorstellung auf, als wäre ein Molekül, das ein solches »asymmetrisches Atom« enthält, als räumlicher Komplex auch wirklich durch einen absoluten Mangel an Symmetrie gekennzeichnet und deshalb in vollem Sinne des Wortes als »asymmetrisch« zu bezeichnen.

Solange man den Standpunkt vertritt, daß es hierbei bloß auf die gewöhnlichen chemischen Verschiedenheiten der Radikale ankommt, welche rings um das mehrwertige Atom gruppiert sind, und diese dabei ausschlaggebende Bedeutung haben, ist es vielleicht in vielen Fällen statthaft, die in Rede stehenden Moleküle als absolut unsymmetrische Komplexe zu betrachten. Aber es muß gleich darauf hingewiesen werden, daß dieser Schluß gar nicht als eine notwendige Folge zu betrachten ist; denn solange der sicherlich äußerst komplizierte Bau der Atome selbst uns gänzlich unbekannt ist, ist es verfrüht zu glauben, daß sich so konstituierte Moleküle auch bezüglich anderer physikalischer Eigenschaften nicht als mehr oder weniger symmetrische Systeme verhalten könnten; und das noch ungeachtet der Tatsache, daß der »Mangel an Symmetrie-Ebenen«, welchen man hier allgemein in den Vordergrund zu stellen pflegt, bekanntlich gar nicht einen vollständigen Mangel an Symmetrie zu bedeuten braucht, während

1) Siehe u. a.: Ch. M. van Deventer, Chemisch Weekblad 1913, **10**, 1046.
2) Ph. A. Guye, Compt. rend. 1890, **110**, 744; Thèse Paris 1891.

das Fehlen solcher Symmetrie-Ebenen allein ebenso keineswegs genügt, um das Auftreten der räumlichen Gruppierung in zwei nicht deckbaren Spiegelbildern als notwendige Folge nach sich zu ziehen.

Der Satz von Le Bel und Van 't Hoff hat denn auch bei aller Anregung, welche er bekanntlich zur Folge gehabt hat, den Inhalt des Pasteur'schen Theorems unzweifelhaft getrübt, weil man an Stelle der »molekularen Asymmetrie« jetzt die »Ungleichheit der um das mehrwertige Atom gruppierten Substituenten« gesetzt hat. Denn es läßt sich a priori doch gar nicht einsehen, ob und wie zwischen diesen beiden grundverschiedenen Dingen etwa ein kausaler Zusammenhang bestehen sollte, und wenn, von welcher Beschaffenheit dieser sein wird. Auch selbst wenn es z. B. möglich wäre, daß die Schwerpunkte der vier ungleichen Substituenten um das Kohlenstoff-Atom an solche Stellen des Raumes treten könnten, daß diese Stellen für sich noch immer die Eckpunkte eines regulären Tetraëders bilden, so würde selbst dann noch immerhin ein zweiter Komplex dieser Substituenten denkbar sein, welcher sich zum ersten wie eine nicht deckbare Spiegelbild-Konfiguration verhalten würde. In Wirklichkeit aber wird natürlich die regelmäßige tetraëdrische Raumteilung, wie sie beim Methan vorhanden ist, in eine völlig unregelmäßig-tetraëdrische, und daher von ihrem Spiegelbilde stets verschiedene Raumteilung übergehen, sobald anstatt der vier gleichen Atome vier verschiedene Radikale oder Atome in die Verbindung eintreten. Umgekehrt aber können ja doch auch unter sich gleiche Dinge im Raume so in bezug aufeinander gestellt sein, daß ihre Anordnung von ihrem Spiegelbilde verschieden ist. Auch jetzt ist, ungeachtet der Gleichheit aller Substituenten in einem solchen Falle, eine »molekulare Asymmetrie« vorhanden, welche hier deshalb ausschließlich von der räumlichen Anordnung der Teile abhängt. In den von Le Bel und Van 't Hoff vorausgesetzten Bedingungen hat man offenbar mit einer konstanten Superposition dieser beiden Fälle zu tun; diese Bedingungen des »asymmetrischen mehrwertigen Atoms« bilden daher zwar ein sehr günstiges, aber keineswegs ein notwendiges Moment für das Zustandekommen der Spiegelbild-Isomerie.

Die Spiegelbild-Isomerie muß am Ende in allen solchen Fällen möglich sein, wo, — gleichgültig ob die Substituenten gleich oder ungleich sind, — die räumliche Anordnung im Molekül und die räumliche Verteilung der atombindenden Kräfte ein solches System bilden, für welches sich auf Grund der allgemein formulierbaren und mathematisch ableitbaren geometrischen Gesetze eine Verschiedenheit von seinem Spiegelbilde voraussehen läßt.

§ 2. Die Untersuchungen der letzten Jahre haben diesen Schluß, daß, insoweit es die entgegengesetzte optische Aktivität der zu erwartenden Modifikationen betrifft, die räumliche Konfiguration eine Hauptrolle spielt,

vollständig gerechtfertigt. Daß erstens die Masse der verschiedenen Substituenten kein Maßstab für die kleinere oder größere »dissymmétrie moléculaire« bietet, ist durch die rezente Spaltung der »Propyl-Isopropyl-Cyanessigsäure«[1]) deutlich bewiesen. Trotz der Gleichheit der Massen der beiden Kohlenwasserstoff-Radikale ist die spezifische Rotation der optisch aktiven Komponenten hier noch ziemlich bedeutend (etwa 11°). Daß zweitens für das Auftreten der Erscheinung das asymmetrische Kohlenstoff-Atom mit keinem anderen Kohlenstoffatom direkt gebunden zu sein braucht, suchte damals schon Swartz an der Chlorbromfluoressigsäure zu beweisen[2]), und ist unlängst endgültig bewiesen durch Pope, für den Fall des chlorjodmethansulfonsauren Ammoniaks[3]).

Und daß nun die Spiegelbild-Isomerie auch bei Abwesenheit von solchen mit ungleichen Substituenten verbundenen asymmetrischen Atomen auftreten kann, ist vor einigen Jahren bewiesen durch die Spaltung der 1-Methylcyclohexyliden-4-Essigsäure:

$$\begin{array}{c} \quad CH_2 - CH_2 \\ \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} > C \langle \qquad\qquad \rangle C = C < \begin{matrix} COOH \\ H \end{matrix}, \\ \quad CH_2 - CH_2 \end{array}$$

welche von Pope, Perkin und Wallach[4]) ausgeführt wurde. Diese Verbindung hat, wie ein räumliches Modell leicht zeigen kann, eine Konfiguration, welche in der Tat mit ihrem Spiegelbilde nicht deckbar ist. Die Löslichkeit dieser und verwandter Verbindungen ist aber, wie Herr Pope mir mitteilte, in fast allen Lösungsmitteln zu groß, um in diesem Falle die Übereinstimmung mit dem Pasteur'schen Prinzip, — auch in bezug auf die Krystallformen, — endgültig beweisen zu können.

Die stärksten Argumente aber für die obenerwähnte Auffassung in bezug auf die Bedingungen, unter denen das Auftreten der Spiegelbild-Isomerie möglich wird, sind in den theoretisch so einfachen Fällen zn suchen, welche zuerst durch die meisterhaften Untersuchungen Werners bekannt geworden sind, nämlich bei den Luteo-Triäthylendiamin-Kobalti-Salzen[5]), deren Eigentümlichkeiten später auch bei vielen anderen komplexen Salzen, so bei den analogen Derivaten der Oxalsäure, von ihm wiedergefunden wurden. Nicht nur, daß diese Tatsachen den Beweis liefern

---

1) E. Fischer und E. Flatau, Ber. d. d. chem. Ges. 1909, **42**, 981.

2) Swartz, Bull. d. l'Acad. Belg. (3) **31**, 28.

3) W. J. Pope and J. Read, Proceed. Cambridge Phil. Soc. 1914, **17**; Trans. Chem. Soc. 1914, **105**, 811.

4) Pope, Perkin und Wallach, Trans. Chem. Soc. London 1909, **95**, 1789. Pope und Perkin, ebenda 1910, **99**, 1510.

5) A. Werner, Ber. d. d. chem. Ges. 1912, **45**, 121; 1914, **47**, 1960, 3093; usw.

für die Richtigkeit der Werner'schen Auffassung über die räumliche Konfiguration der Substituenten um das mehrwertige Zentral-Atom, sondern dieselben geben zu gleicher Zeit den Beweis für die Richtigkeit der oben erwähnten Auffassung, daß es bei der »molekularen Asymmetrie« nicht in erster Reihe auf die Ungleichheit der Radikale ankommt, sondern wohl ausschließlich auf die räumliche Konfiguration der Substituenten.

Damit ist für die Zukunft zugleich die Aufgabe gestellt, experimentell die Bedingungen zu suchen, unter welchen auch bei den Molekülen, die aus chemisch gleichartigen Bausteinen zusammengefügt sind, eine mit ihrem Spiegelbilde nicht deckbare Konfiguration möglich sein wird[1]).

§ 3. Es ist nun offenbar von großer Wichtigkeit, in diesen theoretisch einfachsten Fällen, wo wegen der Gleichheit der Substituenten die »dissymétrie moléculaire« einzig und allein durch die *räumliche Gruppierung gleicher Dinge* zustande kommt, den vollständigen Beweis zu liefern, daß auch hier das Pasteur'sche Prinzip in vollem Umfang gültig ist: es muß daher, neben der entgegengesetzten optischen Aktivität der erhaltenen Komponenten, auch ihre krystallonomische Enantiomorphie bewiesen werden. Es ist dieses der Zweck der im folgenden beschriebenen Untersuchungen, welche auch noch darum Interesse haben, weil Fälle bekannt sind, worin auch bei unzweifelhafter optischer Aktivität der betreffenden Kohlenstoffverbindungen die erwartete Enantiomorphie nicht bewiesen werden konnte,

---

1) In diesem Zusammenhange können hier noch einmal kurz die Bedingungen hervorgehoben werden, unter welchen solche mit ihren Spiegelbildern nicht deckbare Gruppierungen in räumlichen Systemen auftreten können; es ist dann gleichzeitig zu ersehen, welche Rolle der »Mangel an Symmetrie-Ebenen« dabei spielt, welchen man von chemischer Seite meistens bei diesem Problem in den Vordergrund zu stellen pflegt. Wenn man als »Symmetrie-Elemente«, mit Hilfe deren sich alle räumlichen Symmetrien mathematisch vollständig beschreiben lassen, wählt: die Symmetrieaxen $\left(\text{Periode: } \frac{2\pi}{n}\right)$ der ersten, und solche der zweiten Art (sogenannte Axen der zusammengesetzten Symmetrie), dann sind alle räumlichen Konfigurationen, die keine Axen der zweiten Art besitzen, von ihren Spiegelbildern verschieden. Daraus folgt, daß räumliche Konfigurationen, welche mit ihren Spiegelbildern nicht deckbar sind, nur axiale Symmetrie besitzen. Da die binäre Axe zweiter Art dem sogenannten »Symmetriezentrum«, und dieselbe, wobei $n = 1$ ist, einer bloßen Spiegelung an einer Ebene entspricht, so folgt daraus, daß »enantiomorphe« Strukturen kein Symmetriezentrum und keine Spiegelebenen besitzen können. Das Umgekehrte dieses Theorems aber ist nicht richtig. Es sind z. B. schon unter den 32 möglichen Symmetriegruppen der Krystallographie drei vorhanden, welche keine Spiegelebenen besitzen, und dennoch sich von ihren Spiegelbildern nicht unterscheiden (wenn z. B. eine einzige Axe zweiter Art existiert, für welche $n = 2$, 4 oder 6 ist). Anderseits gibt es manche Konfigurationen, die kein Symmetriezentrum haben, und die dennoch mit ihren Spiegelbildern deckbar sind. Übrigens ist zu bemerken, daß Axen der zweiten Art, deren Ordnungszahl n durch vier teilbar ist, sich nicht durch eine Kombination von Axen erster Art mit einem Symmetriezentrum oder mit Spiegelebenen ersetzen lassen.

wie es z. B. früher beim Lupeon[1]) von mir konstatiert wurde. Eine Anzeige für das Auftreten der betreffenden Isomeren in enantiomorphen Krystallformen soll nach Werner bis jetzt nur in einem einzigen Falle gefunden worden sein, nämlich beim Rhodium-Oxalsaurem-Kalium $\{Rh(C_2O_4)_3\}K_3 + 1H_2O$. Da aber diese Krystalle nach Werner triklin sind, so könnten sie in diesem Falle nur der pedialen Klasse angehören, bei welcher von einer Symmetrie überhaupt keine Rede mehr ist. Außerdem ist es bekannt, daß auch Verbindungen, die nicht optisch aktiv sind, in dieser Klasse krystallisieren können; ein gerade in diesem Zusammenhang überzeugendes Beispiel wurde damals von mir aufgefunden im Falle des inaktiven Diäthylendiamin-Diisorhodanato-Chromi-Chlorids[2]):

$$\left\{Cr\begin{matrix}(Aein)_2\\(CNS)_2\end{matrix}\right\}Cl,$$

welches jedoch seiner räumlichen Konfiguration wegen unzweifelhaft als eine razemische Verbindung von zwei Spiegelbildformen zu betrachten ist. Das Auftreten dieser triklin-pedialen Symmetrie ist also für den verlangten Beweis ein nicht sehr günstiges Moment, und man muß versuchen, denselben in weniger zweifelhaften Fällen zu erbringen und bei Verbindungen, welche eine höhere krystallographische Symmetrie besitzen. Im folgenden wird gezeigt werden, mit welchem Resultat.

Es kann hier schließlich noch erwähnt werden, daß es Werner vor kurzer Zeit auch gelang zu beweisen, daß für das Auftreten der Spiegelbild-Isomerie die Anwesenheit von Kohlenstoffatomen im Molekül ebensowenig eine notwendige Bedingung darstellt; es gelang ihm nämlich die Spaltung des Dodekamin-Hexol-Tetra-Kobalti-Bromids[3]), welches gleichfalls den Typus der Triäthylendiamin-Kobalti-Salze hat, aber gar keinen Kohlenstoff mehr enthält.

§ 4. Als Material für diese Untersuchungen wurden die Luteo-Triäthylendiamin-Kobalti-Salze gewählt, von der allgemeinen Formel: $\{Co(Aein)_3\}X_3$, in welcher X in verschiedenen Weisen variiert wurde, um den besonderen Einfluß des komplexen Kations dabei möglichst sicher zu stellen. Zur Darstellung der aktiven Komponenten wurde von den entsprechenden optisch-aktiven Bromiden ausgegangen; durch doppelten Umtausch mit den Silbersalzen der Salpetersäure, oder mit den Kalium- oder Natriumsalzen der Jodwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure usw., wurden dann daraus die anderen aktiven Salze gewonnen. Die optisch-aktiven Bromide wurden durch Spaltung der entsprechenden Bromotartrate erhalten, von welchen

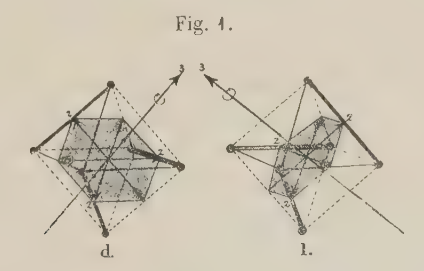
1) F. M. Jaeger, diese Zeitschr. 1908, **44**, 568.
2) F. M. Jaeger, diese Zeitschr. 1904, **39**, 578.
3) A. Werner, l. c. 1914, 3093.

die rechte Form ebenfalls weiter unten beschrieben ist. Die große Stabilität der aktiven Verbindungen, selbst beim Erwärmen in Lösung, war bei diesen Versuchen von großer Wichtigkeit; eine merkliche Autorazemisation trat nämlich nicht ein.

Das razemische Salz wurde in zwei verschiedenen Weisen dargestellt. 1) durch Erhitzen des Praseo-Diäthylendiamin-Dichloro-Kobalti-Chlorids mit einer 10prozentigen Lösung von Äthylendiamin; 2) durch längeres Kochen von Purpureo-Pentamin-Chloro-Kobalti-Chlorid am Rückflußkühler mit einem Überschuß von Äthylendiamin. Diese letztere durch Pfeiffer[1]) angegebene Darstellungsmethode wurde gleichfalls benutzt, weil das Präparat, welches Pfeiffer erhielt, nach der Beschreibung dieses Autors in manchen Einzelheiten von jenem abzuweichen schien, welche von dem nach der ersten Methode dargestellten Präparat gegeben war. Die Untersuchung aber zeigte, daß trotz der kleinen Unterschiede im Habitus des razemischen Salzes die Spaltungsprodukte in beiden Fällen doch dieselben sind, sodaß an der Identität der nach beiden Methoden gewonnenen Präparate nicht gezweifelt werden kann.

Was nun die Spiegelbild-Isomerie dieser Verbindungen im allgemeinen betrifft, so kann die Symmetrie des Kations in allen Fällen durch die folgenden Figuren verdeutlicht werden, welche ausgehend von der bekannten Werner'schen oktaëdrischen Gruppierung der sechs gleichwertigen Koordinationsstellen um das Kobaltatom, abgeleitet werden können.

Fig. 1.



Die nähere Betrachtung dieser Gruppierungen zeigt im Zusammenhang mit dem plansymmetrischen atomistischen Bau des Äthylendiamin-Moleküls selbst, daß diese komplexen Katione wirklich »symmetrisch« sind, daß sie nämlich die folgenden Symmetrieelemente besitzen: eine bipolare ternäre Hauptaxe und senkrecht dazu drei polare binäre Axen, die einander unter Winkeln von 60° (120°) schneiden. Die Ebene, in welcher diese Axen liegen, ist in den obenstehenden Figuren parallel der rechts-oben, bzw. links-oben liegenden Oktaëderfläche; das System besitzt kein Symmetriezentrum und

---

1) Pfeiffer, Ann. d. Chemie 1906, **346**, 52.

keine Symmetrieebene. Es ist dies die Symmetrie, welche u. a. den Krystallen der trigonal-trapezoëdrischen Klasse zukommt, zu welcher Klasse auch die Krystalle von Zinnober, Quarz, einigen Kampherarten usw. gehören.

Wie die Krystallformen dieser Verbindungen, so sind auch diese hier schematisch abgebildete Kationen mit ihren Spiegelbildern nicht deckbar, und die entsprechenden Salze müssen daher in zwei Modifikationen auftreten können, welche sich zueinander wie die rechte und die linke Hand verhalten. Man könnte vielleicht als eine Anzeige solcher trigonalen Symmetrie die Tatsache hervorheben, daß die razemischen Chloride und Bromide mit drei Molekülen Wasser, wie auch das anhydrische razemische Nitrit, äußerlich trigonal krystallisieren. Leider krystallisieren die entsprechenden Antipoden aber mit zwei Molekülen Wasser, während auch die tetragonale oder rhombische Symmetrie der optisch-aktiven Salze dieser Serie, welche sich in vielen Fällen kund gibt, nicht ohne weiteres mit der Voraussetzung einer ternären Hauptaxe im Kation in Einklang zu bringen ist. Es scheint aber die »trigonale« Symmetrie des razemischen Bromids obendrein nur eine Pseudo-Symmetrie zu repräsentieren: in Wirklichkeit sind die Krystalle dieser Verbindung offenbar nur lamellare Verwachsungen von monokliner Beschaffenheit.

Es verdient weiterhin bemerkt zu werden, daß, wenn die drei gleichen Substituenten, also hier die Moleküle der zweisäurigen Base, nicht symmetrisch gebaut sind, wie es z. B. der Fall ist beim α-Propylendiamin $NH_2—CH(CH_3)—CH_2—NH_2$, — bei einer »analogen« Stellung der Substituenten im Kation zwar die drei polaren binären Axen als Symmetrieelemente verschwinden müssen, daß aber die ternäre, und jetzt polare Hauptaxe in den Salzen von der Formel $\{Co(\text{Propin})_3\}X_3$ dennoch beibehalten ist. Die Möglichkeit ist aber nicht ausgeschlossen, daß einer der drei Substituenten eine »umgekehrte» (antiloge) Stellung im Vergleich zu den beiden anderen einnimmt; dann wird das Kation also kein einziges Symmetrieelement mehr besitzen, und dadurch vielleicht wieder aufs neue Veranlassung geben zum Auftreten von zwei sich als Spiegelbilder verhaltenden Modifikationen. Auch wenn man deshalb von der in diesem Falle bestehenden Möglichkeit der Spaltung der inaktiven Base selbst in eine linke und rechte Antipode noch vorläufig absieht, kann man für die Salze vom Luteo-Tripropylendiamin-Typus eine größere Zahl von Isomeren erwarten. Es ist nicht unmöglich, daß die eigentümlichen Schwierigkeiten, denen man nach unserer Erfahrung immer begegnet, wenn man versucht diese Salze in guten Krystallen zu erhalten, darin ihre Ursache haben, daß man hier eigentlich mit einem vollständigen Gemisch von solchen isomeren Modifikationen zu tun hat, welches nicht so leicht zur Krystallisation zu bringen ist, als wenn bloß ein einziger homogener Körper vorliegt. Ich hoffe in der Lage zu

sein, später auf die Eigenschaften dieser Salze näher zurückkommen zu können.

§ 5. Das krystallographische Material, welches im Laufe dieser Untersuchungen zusammengebracht wurde, wird weiter unten in allen Besonderheiten beschrieben. Die Daten bezüglich des Drehungsvermögens der untersuchten Salze in Lösung sowie über ihre starke Drehungsdispersion werden hier aber zuerst gegeben werden, weil dieselben sehr gut dazu geeignet sind zu zeigen, in wie hohem Grade man hier tatsächlich von »asymmetrischen« Verbindungen im Sinne Pasteur's reden kann.

Diese Bestimmungen wurden mit einem großen Lippich'schen Polarimeter ausgeführt, welches mit einem dreiteiligen Gesichtsfelde, sowie mit einem Spektralmonochromator versehen war. Die Mikrometerschraube des letzteren war von vornherein durch Vergleich mit den Spektren von Wasserstoff, Natrium, Lithium, Calcium und Thallium kalibriert worden. Als Lichtquelle diente eine Nernstlampe; die Länge der Röhren war bei allen Versuchen 20 cm.

Die Wellenlängen sind in Ångstrom-Einheiten ausgedrückt; das molare Drehungsvermögen $[m]$ wurde berechnet aus: $[m] = \alpha \frac{V}{l}$, worin α die beobachtete Drehung, l die Länge des Rohres und V das Volum der Lösung ist, in welchem ein Grammolekül der aktiven Verbindung enthalten ist. Um allzu große Zahlen zu vermeiden, ist überall der Wert $[m] \cdot 10^{-1}$ angegeben.

Der exakten Bestimmung der Drehungsdispersion wurde in allen Fällen eine Grenze gesetzt durch die starke Lichtabsorption in den braunroten oder gelben Lösungen, wodurch auch die Benutzung hoch konzentrierter Lösungen in allen Fällen ausgeschlossen war.

Die Messungen sind deshalb notwendigerweise etwas weniger exakt, als es bei farblosen Lösungen gewöhnlich der Fall ist; ein richtiges Bild der Dispersion ist aber in großen Zügen sicherlich erhalten worden.

Es wurde beobachtet, daß in unmittelbarer Nähe der Grenzen eines Absorptionsbandes die Drehung ein Maximum erreicht, um dann wieder sehr schnell zu fallen, wobei gelegentlich selbst das Vorzeichen geändert werden kann. Wahrscheinlich müssen die merkwürdigen Erscheinungen der anormalen Drehungsdispersion, welche Werner in einigen Fällen, z. B. bei den Trioxaloderivaten usw. fand, auf Rechnung solcher Beziehungen zu dem Auftreten von bestimmten Absorptionsbändern in den Spektren der Lösungen gestellt werden.

Die molekulare Drehungsdispersion des Luteo-Triäthylendiamin-Kobalti-Kations ist enorm groß: zum Vergleich ist in der Fig. 2 die

Dispersionskurve von Rohrzucker gleichzeitig wiedergegeben. Die Temperatur der Lösungen war 15—20° C.; spezielle Versuche bei 10°, 18°, 54° und 98° C. zeigten, daß sich die Drehung mit der Temperatur nicht erheblich änderte.

Das Resultat dieser Messungen ist in den folgenden Tabellen verzeichnet; es sind alle Drehungen dabei auf ein Grammolekül der wasserfreien Salze umgerechnet.

I. Rechtsdrehendes Triäthylendiamin-Kobalti-Bromid.

Die Lösung A enthielt: 0,5720 g des hydratierten Salzes in 29,89 g Wasser; das spezifische Gewicht bei 15° C. war: 1,010.

Die Lösung B enthielt: 2,3669 g in 32,56 g Wasser; das spezifische Gewicht bei 15° C. war: 1,035.

Die Lösung C enthielt: 2,0126 g des krystallisierten Salzes in 31,49 g Wasser; das spezifische Gewicht bei 15° C. war: 1,026.

Bei der Lösung A war das Wahrnehmungsgebiet infolge der Absorption beschränkt zwischen 6900 Å. E. und 5420 Å. E.; bei B und C konnte man bei Wellenlängen, unterhalb 5600 Å. E. nicht mehr mit genügender Sicherheit einstellen.

Wellenlänge in Å. E.	Beobachtete Drehungen			Molare Drehung $[m] \times 10^{-1}$		
	A	*B*	*C*	*A*	*B*	*C*
6750	+1°07	—	+ 3°95	+145°0	—	+164°7
6600	1.37	+ 5°77	5.46	185.7	+212°4	227.7
6425	1.95	7.84	7.34	264.3	288.6	306.1
6265	2.67	10.02	9.44	361.9	368.9	393.7
6100	3.29	12.97	12.29	445.9	477.5	512.6
5910	4.37	16.47	15.30	592.3	606.4	638.1
5760	5.59	20.77	19.85	757.7	764.7	827.9
5595	7.89	—	—	1069.4	—	—

II. Linksdrehendes Triäthylendiamin-Kobalti-Bromid.

Die Lösung A enthielt: 0,5651 g des krystallisierten Salzes in 25,85 g Wasser; das spezifische Gewicht der Lösung bei 15° C. war: 1,011.

Die Lösung B enthielt: 0,1239 g Salz in 26,03 g Wasser.

Die Lösung C enthielt: 2,1759 g hydratiertes Salz in 30,11 g Wasser; das spezifische Gewicht der Lösung bei 15° C. war: 1,033.

Die Lösung A gestattete den Durchgang des Lichtes zwischen etwa 6900 und 5400 Å. E., die Lösung B zwischen 7000 und 4850 Å. E., die Lösung C zwischen etwa 6900 und 5700 Å. E.

Wellenlänge in Å. E.	Beobachtete Drehungen			Molare Drehung $[m] \times 10^{-1}$		
	A	B	C	A	B	C
6750	— 1°06	—	— 4°43	—126°2	—	163°4
6600	1.82	—	6.36	216.8	—	234.6
6425	2.37	—	8.51	282.3	—	313.9
6265	3.16	—	10.23	376.4	—	377.4
6100	3.97	—	12.91	472.8	—	477.0
5910	5.06	—1°05	16.62	602.6	—571°0	613.1
5760	6.60	1.43	21.20	786.1	777.7	782.1
5595	8.81	1.68	—	1049.3	913.6	—
5420	11.95	2.32	—	1423.3	1261.7	—
5260	—	3.25	—	—	1767.4	—
5085	—	4.20	—	—	2284.1	—

Es ist offenbar kein rationaler Zusammenhang zwischen den Abweichungen dieser Zahlen und dem Verdünnungsgrad vorhanden. Darum wurden als Mittelwerte für die Konstruktion der Dispersionskurven die folgenden Zahlen verwendet:

Wellenlänge in Å. E.	Molare Drehung $[m] \times 10^{-1}$		Mittelwert
	Rechtes Salz	Linkes Salz	
6750	+ 167°2	— 163°4	± 165°3
6600	206.2	225.7	215.9
6425	282.8	298.1	290.4
6265	374.0	376.9	375.4
6100	480.6	474.9	477.8
5910	603.1	595.6	599.3
5760	797.0	782.0	790
5595	1080	981.5	931
5420	1456	1342	1399
5260	2038	1767	1903
5085	2469	2284	2377
4920	2705	—	2705

In der vierten Spalte sind die Mittelwerte der zweiten und dritten Spalte gegeben, mit deren Hilfe die Dispersionskurve gezeichnet wurde.

III. und IV. Links- und Rechtsdrehendes Triäthylendiamin-Kobalti-Nitrat.

In derselben Weise wie für die Bromide sind die Dispersionskurven der anderen Salze konstruiert worden.

Bei dem rechtsdrehenden Nitrat wurde eine Lösung verwendet, die 0,2075 g Salz in 30,21 g Wasser enthielt; die Lösung des linksdrehenden Nitrats enthielt 0,2534 g Salz in 30,52 g Wasser. Das spezifische Gewicht war beinahe dasselbe wie beim reinen Wasser.

Für Wellenlängen von 5085 Å. E. und weniger wurden die Einstellungen des Polarimeters zu unsicher.

Wellenlänge in Å. E.	Beobachtete Drehungen		Molare Drehung $[m] \times 10^{-1}$		
	Rechtes Salz	Linkes Salz	Rechtes Salz	Linkes Salz	Mittelwert
6600	+0°44	—0°62	+ 136°5	— 158°8	± 147°7
6425	0.66	0.85	204.7	217.7	211.2
6265	0.92	1.07	285.4	274.0	279.2
6100	1.17	1.43	362.9	366.2	364.5
5910	1.56	1.80	483.9	461.0	472.5
5760	2.10	2.33	651.3	596.8	624.0
5595	2.98	3.18	924.3	814.5	870.0
5420	3.88	4.23	1203.0	1083.0	1143.0
5260	5.36	5.65	1663.0	1447.0	1555.0

V. und VI. Rechts- und Linksdrehendes Triäthylendiamin-Kobalti-Jodid.

Die Zahlen beziehen sich für das rechte Salz auf eine Lösung, welche 0,1775 g des krystallisierten Salzes (mit 1 H_2O in 30,01 g Wasser enthielt; die Konzentration des linken Salzes war: 0,1679 g Salz in 30,20 g Wasser.

Für Wellenlängen größer als 6000 und kleiner als 7920 Å. E. wurde fast kein Licht mehr durchgelassen.

Wellenlänge in Å. E.	Beobachtete Drehungen		Molare Drehung $[m] \times 10^{-1}$		
	Rechtes Salz	Linkes Salz	Rechtes Salz	Linkes Salz	Mittelwert
6600	+0°39	—	+ 211°4	—	211°4
6425	0.50	—0°53	271.1	276°1	273.6
6265	0.67	0.61	363.2	352.1	357.1
6100	0.86	0.82	466.2	473.3	469.7
5910	1.08	1.06	585.5	611.9	598.7
5760	1.45	1.32	786.1	762.0	774.0
5595	1.93	1.90	1046.0	1097.0	1072.0
5420	2.60	2.53	1409.0	1460.0	1435.0
5260	3.40	—	1843.0	—	1843.0
5085	3.98	—	2158.0	—	2158.0

VII. und VIII. Rechts- und Linksdrehendes Triäthylendiamin-Kobalti-Rhodanid.

Die rechtsdrehende Lösung enthielt 0,2065 g des Salzes in 30,30 g Wasser; die linksdrehende 0,2455 g Salz in 30,15 g Wasser. Bei Wellen-

längen größer als 6600 Å. E. und kleiner als 5260 Å. E. war keine exakte Einstellung des Polarimeters mehr möglich.

Wellenlänge in Å. E.	Beobachtete Drehungen		Molare Drehung $[m] \times 10^{-1}$		
	Rechtes Salz	Linkes Salz	Rechtes Salz	Linkes Salz	Mittelwert
6425	+ 0°54	— 0°76	+ 164°3	— 194°4	± 179°3
6265	0.81	1.12	246.5	286.6	266.6
6100	1.40	1.47	426.0	376.1	401.1
5910	1.56	1.98	474.7	506.6	490.7
5760	1.80	2.60	547.7	665.2	616.5
5595	2.18	3.55	663.4	908.3	781.3
5420	—	5.20	—	1330.0	1330.0

IX. und X. Rechts- und Linksdrehendes Triäthylendiamin-Kobalti-Perchlorat.

Die rechts- und linksdrehenden Lösungen hatten beide dieselbe Konzentration von 0,1743 g Salz in 30,37 g Wasser. Sie ließen das Licht

Fig. 2.

durch für Wellenlängen zwischen 6600 und 4920 Å. E. Die Zahlen für das links- und rechtsdrehende Salz waren innerhalb der Fehlergrenzen dieselben; hier sind nur die Mittelwerte verzeichnet.

Wellenlänge in Å. E.	Beobachtete Drehungen	Molare Drehung $[m] \times 10^{-1}$
6600	— 0°.24	— 212°.3
6425	0.37	327.3
6265	0.46	406.9
6100	0.50	444.1
5910	0.58	513.1
5760	0.84	743.1
5595	1.13	999
5420	1.59	1407
5260	2.04	1804
5085	2.93	2592

Zum Vergleich der Dispersion bei den verschiedenen Salzen sind hier die Mittelwerte für die molaren Drehungen noch einmal zusammengestellt:

Wellenlänge in Å. E.	Molare Drehung $[m] \times 10^{-1}$				
	Bromide	Jodide	Nitrate	Perchlorate	Rhodanide
6750	165°	—	—	—	—
6600	216	211°	148°	212°	—
6425	290	274	211	327	179°
6265	375	357	279	407	267
6100	478	470	364	444	401
5910	599	599	472	513	491
5760	790	774	624	743	616
5595	931	1072	870	999	781
5420	1399	1435	1143	1407	1330
5260	1903	1843	1555	1804	—
5085	2377	2185	—	2592	—
4920	2705	—	—	—	—

§ 6. Aus dieser Zusammenstellung sowie aus der Fig. 2 ersieht man sofort, daß die enorme Größe der Dispersion und die allgemeine Form der Dispersionskurven in allen Fällen in analoger Weise wiederkehren. Damit ist der überwiegende Einfluß der Konfiguration des komplexen Kations deutlich demonstriert. Dieser überwiegende Einfluß der Konfiguration des komplexen Kations bei Verbindungen dieser Art zeigt sich übrigens, wie schon früher [diese Zeitschr. 1904, **39**, 575] von mir hervorgehoben wurde, auch zweifelsohne in der krystallonomischen Familienverwandtschaft dieser und ähnlicher Kobaltisalze. Die Richtigkeit der Annahme einer oktaëdrischen oder pseudo-oktaëdrischen Konfiguration der sechs Koordinationsstellen um das zentrale Metallatom wird nicht unbeträchtlich gestützt durch die eigen-

tümliche Tatsache, daß nicht nur die meisten dieser Salze eine relativ hohe krystallographische Symmetrie besitzen (siehe S. 574 der zitierten Abhandlung), sondern auch dadurch, daß im Falle der optisch aktiven Triäthylendiaminsalze überall sich eine rhombische oder tetragonale Symmetrie offenbart, mit Parameterverhältnissen, die häufig um Werte von 0,82 bis 0,86 schwanken.

Man ersieht aber gleichfalls deutlich, daß die Rolle des Kations zweifellos geändert wird durch die gleichzeitige Anwesenheit von verschiedenen Anionen: Br', I', NO_3', ClO_4' und CNS' in den Lösungen; man kann ersehen, daß der Einfluß der Halogene oder Halogen-enthaltenden Ionen merklich verschieden ist von dem der Ionen NO_3' und CNS', und dieser Einfluß zeigt sich deutlich in den größeren Werten von $[m]$ für dieselben Wellenlängen bei den Salzen der ersten Kategorie im Vergleich mit denen der zweiten Art. Am deutlichsten ist solches zu ersehen für jene Wellenlängen, bei denen die Messungen am genauesten angestellt werden konnten. Übrigens scheint dieser Einfluß im allgemeinen für größere Wellenlängen am stärksten hervorzutreten.

Wellenlängen in Å. E.	Mittelwert von $[m] \times 10^{-1}$ bei Bromiden, Jodiden und Perchloraten	$\frac{\Delta}{\Delta\lambda}$	Idem, bei Rhodaniden und Nitraten	$\frac{\Delta}{\Delta\lambda}$
6265	380°		273°	
6100	464	0,51	382	0,66
5910	570	0,55	482	0,53
5760	759	1,26	620	0,92
5595	1001	1,46	831	1,28

Die Frage, ob vielleicht dieser Einfluß in direcktem Zusammenhang mit einer noch nicht vollständigen elektrolytischen Dissoziation der Salze in den Lösungen steht, wäre zu beleuchten durch die Bestimmung von $[m]$ bei mehreren und schließlich bei unendlich großen Verdünnungen; leider konnten wir wegen der störenden Absorption der gefärbten Lösungen diese Messungen nicht genügend exakt ausführen, um diese Frage eindeutig und endgültig aufzuklären.

§ 7. Während nun einerseits die entgegengesetzte optische Aktivität der hier studierten komplexen Salze durch das Obengesagte überzeugend gezeigt worden ist, soll es jetzt unsere Aufgabe sein, den zweiten Teil des Inhalts des Pasteur'schen Satzes, welcher sich auf die mit der optischen Aktivität zusammengehende Enantiomorphie der Antipoden bezieht, durch die Resultate der krystallographischen Untersuchung besonders zu prüfen.

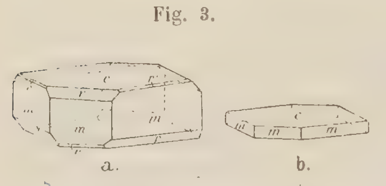
Es werden darum jetzt hier die Messungen an den verschiedenen Salzen im einzelnen mitgeteilt.

I. Razemisches Lueto-Triäthylendiamin-Kobalti-Bromid.

Formel: $\{Co(Aein)_3\}Br_3 + 3H_2O$.

Diese Verbindung wurde nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt; **1)** durch Erwärmen des Praseo-Diäthylendiamin-Dichloro-Kobalti-Chlorids mit Äthylendiamin und Abscheidung des Salzes durch Versetzen mit einer Lösung von Bromnatrium. **2)** durch Erhitzen des Purpureo-entamin-Chloro-Kobalti-Chlorids mit drei Molekülen Äthylendiamin am Rückflußkühler und Abscheidung mittelst Bromnatrium.

Fig. 3.



A. Das nach der ersten Methode dargestellte Salz krystallisiert aus den braungelben Lösungen in Gestalt von hexagonalen Tafeln von braunroter oder orangeroter Farbe, oder von hexagonalen, kurzprismatischen Säulen (Fig. 3a und b).

Pseudo-ditrigonal-skalenoëdrisch; in Wirklichkeit aber wahrscheinlich monoklin.

$$a : c = 1 : 0{,}6794.$$

Die Verbindung ist beinahe vollkommen isomorph mit dem entsprechenden Chlorid, die Spaltbarkeit ist aber bei beiden Salzen verschieden.

Beobachtete Formen: $c = \{0001\}$, meistens vorherrschend und gut reflektierend; $m = \{10\bar{1}0\}$, oft gut entwickelt, aber meist mit geknickten Flächen, welche mehrfache Spiegelbilder liefern: $r = \{10\bar{1}1\}$, manchmal schmal, manchmal ziemlich breit; $r' = \{10\bar{1}\bar{1}\}$, oft gänzlich fehlend, meist sehr schmal, und selten gleich gut entwickelt wie r; möglicherweise $s = \{42\bar{6}3\}$, als äußerst schmale Abstumpfung sichtbar.

Winkelwerte:	Beobachtet:	Berechnet:
$r : c = (10\bar{1}1):(0001)$ =	*38° 7′	—
$r : m = (10\bar{1}1):(10\bar{1}0)$ =	51 50	51°53′
$m : m = (10\bar{1}0):(01\bar{1}0)$ =	60 2	60 0
$c : s = (0001):(42\bar{6}3)$ =	54 0 ca.	54 9
$r : r = (10\bar{1}1):(\bar{1}101)$ =	—	64 38

Vollkommen spaltbar nach $\{0001\}$, Platten senkrecht zur c-Axe werden aber im parallelen Lichte zwischen gekreuzten Nikols in keiner Lage vollständig dunkel. Sie scheinen zuweilen aus Lamellen parallel $\{0001\}$ zusammengesetzt zu sein, wie die bekannte Glimmerkombination von Reusch und Mallard; vielleicht ist dies auch die Ursache der sehr oft beobachteten Winkelanomalien.

Die Krystalle sind optisch-einaxig; die Doppelbrechung ist negativ. Sie zeigen keine zirkulare Polarisation; ihr Dichroïsmus ist deutlich

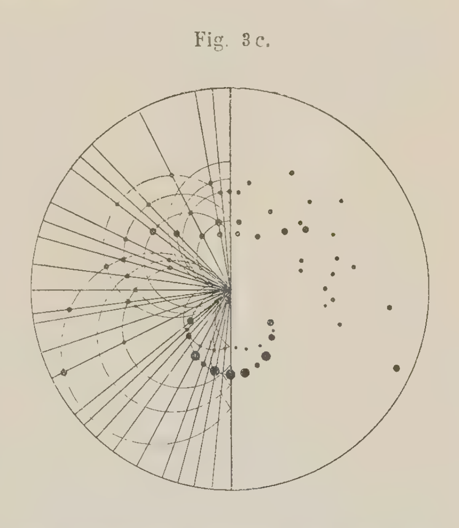
erkennbar; eine Platte parallel $\{10\bar{1}0\}$ ist orangerot für Schwingungen parallel der c-Axe, orangegelb für solche senkecht dazu. Das spezifische Gewicht der Krystalle, pyknometrisch bestimmt, betrug bei 25°: $d^{25°}_{4°} = \mathbf{1{,}845}$; das Molekularvolum[1]) ist also: **577,8**, und die topischen Parameter werden:

$$\chi : \omega = 10{,}9400 : 7{,}4328.$$

B. Das aus dem Purpureo-Dichloro-Salz erhaltene Präparat krystallisierte aus der wässerigen Lösung in Gestalt hexagonaler Tafeln, welche meist außer c und m auch r und r' zeigen. Wie der optische Charakter, so stimmten auch die Winkelwerte vollständig überein mit denen des nach der ersten Methode erhaltenen Salzes. Bei der Spaltung mit Hilfe der Bromotartrate wurden dieselben optisch-aktiven Formen erhalten, welche weiter unten beschrieben sind; auch das d-Bromotartrat war identisch mit jenem, welches aus dem nach der ersten Methode dargestellten Salz erhalten worden war. Es ist kein Zweifel, daß die beiden Bromide identisch sind; auch das spezifische Gewicht der Krystalle bei 25° C.: 1,842 beweist dies genügend.

Durch freundliche Hilfe meines Kollegen Haga wurde von diesen hexagonalen Tafeln ein schönes Röntgenogramm erhalten. Die stereographische Projektion desselben ist in Fig. 3c reproduziert. Man ersieht, daß hier von einer ditrigonalen Symmetrie gar nicht die Rede sein kann; das Bild zeigt nur eine einzige vertikale Symmetrieebene, als hätte man hier mit einer monoklindomatischen Symmetrie zu tun. Bis jetzt läßt sich dafür nur eine Erklärung geben, nämlich diese, daß der Krystall eine lamellare Verwachsung von monoklinen Individuen ist; merkwürdig ist es jedoch in jedem Falle, daß der Komplex nicht nur eine so vollkommene Annäherung zu einem wahren ditrigonalen Krystall zeigt, während in dem Röntgenogramm nur eine einzige Symmetrieebene zum Ausdruck gelangt.

Fig. 3c.



---

1) Im folgenden ist bei den razemischen Verbindungen für die Berechnung der topischen Parameter immer $2M$ statt des einfachen Molekulargewichts M genommen die razemische Verbindung existiert hier ohne Zweifel auch in den Lösungen.

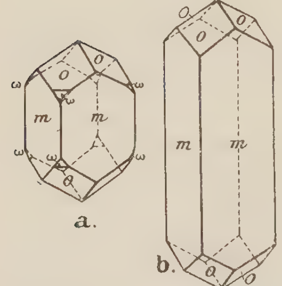
II. Rechtsdrehendes Luteo-Triäthylendiamin-Kobalti-Bromid.

Formel: $\{Co(Aein)_3\}Br_3 + 2H_2O$.

Diese Verbindung wurde erhalten durch Überführung des gelösten razemischen Salzes in die entsprechenden Bromo-*d*-Tartrate mit Hilfe von Silber-*d*-Tartrat und fraktionierte Krystallisation derselben. Das *d*-Bromo-Tartrat, welches sich zuerst in schönen, weiter unten beschriebenen Krystallen absetzt, wird durch *HBr* in das rechtsdrehende Bromid umgewandelt; dasselbe geschah mit dem *l*-Bromo-*d*-Tartrat, welches aber nur als eine kolloïdale Masse erhalten werden konnte. Die Drehungen der beiden Bromide in Lösung ergaben sich tatsächlich als gleich und entgegengesetzt, wie im vorigen dargetan wurde.

Große, bisweilen 1 ccm messende, braunrote, meist dickprismatische Krystalle mit schön entwickelten, glänzenden Flächen. Sie sind meist nach zwei parallelen Flächen von *m* abgeplattet. Auch dodekaëdrische Krystalle, wie sie später bei der linken Antipode beschrieben werden, wurden gelegentlich beobachtet (Fig. 4a und b).

Fig. 4.



Ditetragonal-bipyramidal.

$a : c = 1 : 0,8399$.

Beobachtete Formen: $m = \{110\}$ meist vorherrschend, gibt manchmal mehrfache Reflexe; $o = \{101\}$, mit großen glänzenden Flächen, welche sehr exakte Messungen möglich machen; $\omega = \{201\}$, gut entwickelt; fehlt aber oft.

Winkelwerte:	Beobachtet:	Berechnet:
$o : o = (101) : (011)$	= *54° 8½′	—
$o : m = (101) : (110)$	= *62 56	—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	= 90 1	90° 0′
$o : \omega = (101) : (201)$	= 18 59	19 12
$\omega : m = (201) : (110)$	= 52 36	52 35

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht gefunden. Auf {110}, parallele Auslöschung. Die Krystalle sind nicht merklich dichroïtisch. Sie sind einaxig, mit negativer Doppelbrechung, und zeigen eine starke Zirkular-Polarisation: eine Platte, senkrecht zur optischen Axe geschliffen, war stark rechtsdrehend und ergab für das durchgelassene orangerote Licht etwa 25—30° für eine Dicke von 1 mm. Wenn man sie mit einer gleichorientierten Platte des linksdrehenden Salzes kombiniert, beobachtet man sehr deutlich die Airy'schen Spiralen, als vier Arme, die in der Richtung des Drehungssinnes eines Uhrzeigers verlaufen, wenn die rechtsdrehende Platte die obere ist.

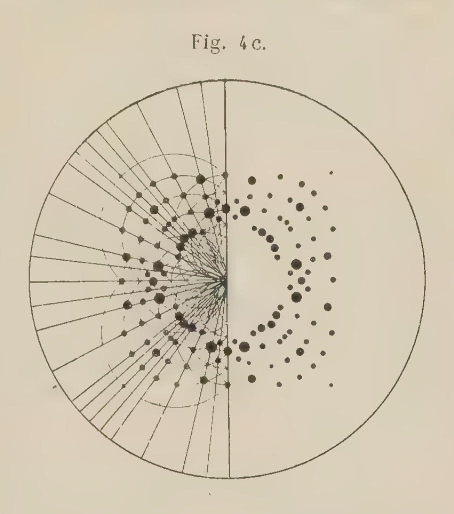
Das spezifische Gewicht der Krystalle bei 25,1° C. war: $d^{25°}_{4°} = \mathbf{1{,}971}$. Das Molekularvolumen ist also: **261,29**, und die topischen Parameter werden:

$$\chi : \psi : \omega = 6{,}7759 : 6{,}7759 : 5{,}6910.$$

Mit einer verdünnten Lösung von Kaliumchlorat konnte man schließlich Ätzfiguren auf {110} erhalten, die die Form von Rhomben oder langgezogenen Sechsecken hatten. Sie waren symmetrisch in bezug auf eine horizontale und vertikale Ebene. Aus diesem Grunde wäre den Krystallen keine tetragonal-trapezoëdrische, sondern eine ditetragonal-bipyramidale Symmetrie beizulegen.

Über die optische Drehung in Lösung sowie über die Dispersion wurde schon früher berichtet. Das erhaltene Röntgenogramm für Platten senkrecht zur optischen Axe war zu unvollkommen, um direkt reproduziert zu werden. Darum ist in Fig. 4c eine stereographische Projektion desselben gegeben. Man ersieht daraus, daß das Röntgenogramm alle Symmetrieelemente eines ditetragonal-bipyramidalen Krystalles besitzt: deutlich sind die vier Symmetrieebenen und die quaternäre Hauptaxe erkennbar. Die Photographie vom linksdrehenden Salz, wie rudimentär sie auch war, ergab sich als identisch mit derjenigen des rechtsdrehenden Salzes. Bis jetzt haben wir diese durch die allgemeine Theorie der Beugung von Röntgenstrahlen in Krystallen geforderte Identität der Röntgenogramme von enantiomorphen Krystallen auch immer verwirklicht gefunden: so beim Quarz, beim Zinnober usw[1]. Nichtsdestoweniger sind wir bei diesen Untersuchungen zugleich auf sehr merkwürdige Tatsachen gestoßen, über die ich früher schon ausführlich berichtet habe und die trotz des eben gesagten wohl keinen Zweifel über die absolute Richtigkeit der Annahmen, die zur Erklärung der Symmetrie der Röntgenogramme gemacht wurden, gestatten, jedoch bei der Deutung derselben große Vorsicht nötig machen. Jedenfalls ist es nicht möglich, auf diesem Wege das Auftreten einer Enantiomorphie endgültig zu beweisen.

Fig. 4c.



Bei allen Versuchen, die angestellt wurden, um durch Umkrystallisieren aus sauren, neutralen oder alkalischen Lösungen mit und ohne beigemischte

1) Proceed. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam **17**, 1204 (März 1915).

Lösungsgenossen das Salz in solchen Krystallformen zu erhalten, welche die Hemiëdrie unzweideutig beweisen könnten, wurden immer holoëdrische Formen erhalten. Dieses, in Verbindung mit den zwar einigermaßen unbefriedigenden Ätzversuchen, muß zum Schluß führen, daß hier eine Hemiëdrie nicht konstatiert werden kann.

Die Drehung der Krystalle kann hier also nur in den aufbauenden aktiven Molekülen selbst ihre Ursache haben, welche die holoëdrische Struktur des Krystalles zusammensetzen. Wie es bei dem Natriumchlorat optisch naktive Moleküle sind, welche zu einer drehungsverursachenden Struktur zusammengefügt sind, so würde man also hier den umgekehrten Fall haben, wo optisch aktive Moleküle eine nicht hemiëdrische Struktur bilden könnten. –

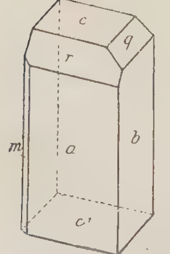
III. Im Anschluß an das Vorige möchte ich die Beschreibung der entsprechenden Bromo- und Chlorotartrate, aus welchen die aktiven Verbindungen erhalten werden können, hier noch mitteilen.

Das *dd'*-Luteo-Triäthylendiamin-Kobalti-Chlorotartrat sowie auch das entsprechende Bromotartrat krystallisieren beide aus den mit Silber-*d*-Tartrat behandelten Lösungen des razemischen Bromids bzw. Chlorids in Form von harten, braungelben, sehr durchsichtigen, großen Krystallen. Wenn dieselben aus der Lösung herausgenommen sind und nach dem Einengen der Lösung sich noch etwas davon abgeschieden hat, erstarrt die restierende Lösung zu einer braunroten gelatinösen Masse, die größtenteils aus *dl'*-Tartrat besteht und beim Behandeln mit *HBr* die linksdrehende Antipode neben etwas razemischem Salz liefert. Die gelatinöse Masse geht bei längerem Stehen allmählich in ein mikrokrystallinisches Aggregat über.

a. *dd'*-Luteo-Triäthylendiamin-Kobalti-Chlorotartrat.

Formel: $\left\{Co(Aein)_3\right\}\begin{matrix} Cl \\ (C_4O_6H_4) \end{matrix}$.

Fig. 5.



Große, glänzende, braungelbe Krystalle, welche meist die Form von schrägen Parallelepipeden haben (Fig. 5).

Triklin-pedial.

$a:b:c = 0{,}6211:1:0{,}6521.$

$\alpha = 102°20'$	$A = 103°42\frac{1}{2}'$
$\beta = 101\ 16$	$B = 102\ 46$
$\gamma = 95\ 16$	$C = 98\ 1\frac{1}{2}$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}$ und $a' = \{\bar{1}00\}$, groß und glänzend; $b = \{010\}$, $b' = \{0\bar{1}0\}$, $c = \{001\}$ und $c' = \{00\bar{1}\}$, ebenfalls breit und gut reflektierend; $r = \{101\}$, gut entwickelt; $q = \{011\}$, ungefähr ebenso breit wie r; $m = \{230\}$, sehr schmal, fehlt oft gänzlich.

Die Winkelwerte schwanken nicht unerheblich, wie auch bei dem Bromotartrat; bei verschiedenen Individuen findet man Unterschiede von $0^\circ 30'$ bis 1°. Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht gefunden.

Winkelwerte:	Beobachtet:	Berechnet:
$a:b = (100):(010) =$	$*81^\circ 58\frac{1}{2}'$	—
$b:c = (010):(001) =$	$*76\ 17\frac{1}{2}$	—
$a:c = (100):(001) =$	$*77\ 14$	—
$a:r = (100):(101) =$	$*38\ 11$	—
$q:c = (011):(001) =$	$*28\ 26$	—
$q:b = (011):(010) =$	$47\ 50\frac{1}{2}$	$47^\circ 50\frac{1}{2}'$
$r:c = (101):(001) =$	$39\ \ 3$	$39\ \ 3$
$a:m = (100):(2\bar{3}0) =$	$46\ 59\frac{1}{2}$	$46\ 49$

Ein deutlicher Diochroïsmus war nicht zu erkennen. Auf allen Flächen war die Auslöschung schief, obgleich der Auslöschungswinkel auf den Prismenflächen nur klein war, was in Einklang ist mit der Annäherung zur monoklinen Symmetrie; letztere wird deutlich, wenn man a und b als bzw. $\{1\bar{1}0\}$ und $\{110\}$ nimmt, und dabei c als $\{001\}$ beibehält.

b. *dd'*-Luteo-Triäthylendiamin-Kobalti-Bromotartrat.

$$\text{Formel: } \left\{Co(Aein)_3\right\}\begin{matrix}Br \\ (C_4O_6H_4)\end{matrix}.$$

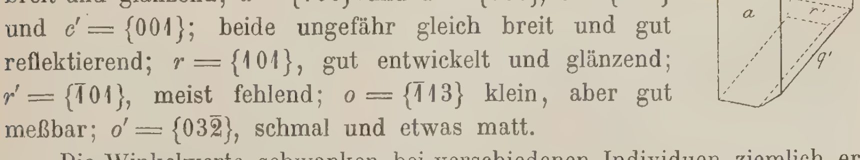
Große, sehr glänzende, glashelle Krystalle (Fig. 6), welche der Chloroverbindung analog sind. Sie zeigen noch etwas stärker schwankende Winkelwerte, sind aber zweifelsohne mit der entsprechenden Chloroverbindung isomorph (Fig. 6).

Triklin-pedial.

$a:b:c = 0{,}6208:1:0{,}6528.$

$\alpha = 102^\circ 50'$	$A = 104^\circ\ 8'$
$\beta = 100\ 35$	$B = 102\ \ 7$
$\gamma = 95\ 14$	$C = 97\ 55$

Fig. 6.



Beobachtete Formen: $b = \{010\}$ und $b' = \{0\bar{1}0\}$, breit und glänzend; $a = \{100\}$ und $a' = \{100\}$, $c = \{001\}$ und $c' = \{001\}$; beide ungefähr gleich breit und gut reflektierend; $r = \{101\}$, gut entwickelt und glänzend; $r' = \{\bar{1}01\}$, meist fehlend; $o = \{\bar{1}13\}$ klein, aber gut meßbar; $o' = \{03\bar{2}\}$, schmal und etwas matt.

Die Winkelwerte schwanken bei verschiedenen Individuen ziemlich erheblich, mit Unterschieden bis etwa 1°.

Winkelwerte:	Beobachtet:	Berechnet:
$a:b = (100):(010) =$	$*82^\circ\ 5'$	—
$b:c = (010):(001) =$	$*75\ 52$	—
$a:c = (100):(100) =$	$*77\ 53$	—

Winkelwerte:	Beobachtet:	Berechnet:
$o:b = (\bar{1}13):(010)$ =	$*66^\circ 56'$	—
$c:r = (001):(101)$ =	$*39\ 37$	—
$a:r = (100):(101)$ =	$38\ 23$	$38^\circ 16'$
$o:c = (\bar{1}13):(001)$ =	$21\ 39$	$21\ \ 7$
$o:a = (\bar{1}13):(100)$ =	$84\ 46$	$84\ 42$
$c':q = (00\bar{1}):(03\bar{2})$ =	$50\ 38$	$50\ 49\frac{1}{2}$

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht gefunden. Auf allen Flächen schiefe Auslöschung; die Krystalle sind sherryfarbig bis orangebraun und nicht merklich dichroïtisch.

IV. Linksdrehendes Luteo-Triäthylendiamin-Kobalti-Bromid.

Formel: $\{Co(Aein)\}Br_3 + 2H_2O$.

Große, braunrote, meist wie Rhombendodekaëder aussehende, stark glänzende Krystalle, die sehr genaue Messungen gestatten.

Ditetragonal-bipyramidal.

$a:c = 1:0{,}8399$.

Beobachtete Formen: $m = \{110\}$ oft ebenso stark entwickelt als o, und dadurch die Dodekaëderform der Krystalle hervorrufend (Fig. 7.); manchmal aber ist m mit allen, oder mit zwei parallelen Flächen stark vorherrschend, was den Krystallen dann einen säulen- oder tafelförmigen Habitus gibt. Weiter $o = \{101\}$, groß und glänzend; ein einziges Mal: $\omega = \{201\}$, klein jedoch sehr gut meßbar. Die Flächen von $\{110\}$ liefern öfters mehrfache Reflexbilder (Fig. 7).

Fig. 7.

Winkelwerte:	Beobachtet:	Berechnet:
$o:o = (101):(011)$ =	$*54^\circ\ 6'$	—
$o:m = (101):(110)$ =	$62\ 55$	$62^\circ 57'$
$o:o = (101):(\bar{1}01)$ =	$80\ \ 7$	$80\ \ 3\frac{1}{3}$
$\omega:o = (201):(101)$ =	$19\ \ 8$	$19\ 12\frac{1}{3}$
$\omega:m = (201):(110)$ =	$52\ 30$	$52\ 35$

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht gefunden. Was die Symmetrie betrifft, so gilt das bei dem rechtsdrehenden Derivat Gesagte. Ätzversuche auf $\{101\}$ und $\{110\}$ wurden mit Wasser, Alkohol-Wasser-Gemischen usw. angestellt; die Ätzfiguren waren meist unregelmäßige Ätzhügel, die keine sicheren Schlüsse erlaubten.

Die Krystalle sind optisch-einaxig mit negativer Doppelbrechung. Sie zeigen ebenso wie diejenigen des rechten Salzes eine starke Zirkular-Polarisation in der Richtung der optischen Axe, welche für eine senkrecht zur optischen Axe geschliffene Platte von 1 mm Dicke gleich und entgegengesetzt ist zu derjenigen der rechtsdrehenden Krystalle. Bei Superposition von einer rechts- und linksdrehenden Platte, wobei letztere die obere ist,

ergibt sich die Drehungsrichtung der Airy'schen Spirale gerade entgegengesetzt zu derjenigen, welche beim rechten Salz erwähnt wurde.

Das spezifische Gewicht der Krystalle wurde pyknometrisch bestimmt; es war: $d^{25°}_{4°} = \mathbf{1{,}972}$; das Molekularvolum ist deshalb **261,19** und die topischen Parameter

$$\chi : \psi : \omega = 6{,}7589 : 6{,}7589 : 5{,}6767.$$

V. Razemisches Luteo-Triäthylendiamin-Kobalti-Nitrat.

Formel: $\{Co(Aein)_3\}(NO_3)_3$.

Die Verbindung wurde durch doppelte Umsetzung der Lösung des razemischen Bromides mit einer warmen Lösung der berechneten Menge Silbernitrat bereitet. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingeengt; es scheiden sich dann bei Zimmertemperatur große, dunkelrote bis braunrote hemimorphe Krystalle ab.

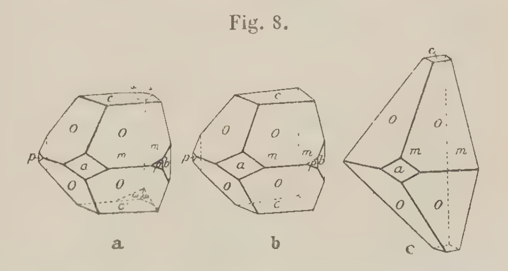
Die Winkelwerte und die Parameter sind im allgemeinen dieselben, wie sie früher angegeben wurden (Diese Zeitschr. **39**, 548 (1904). Aber die dort abgebildete Figur muß wegen der deutlich hemimorphen Ausbildung durch die hier gegebene ersetzt werden. Übrigens hat sich in der zitierten Arbeit wegen einer Vertauschung der Symbole {021} und {120} ein offenbar unrichtiger Wert für den Winkel $o : q$ eingeschlichen[1]). Zur Vergleichung des berechneten Axenverhältnisses mit dem der beiden aktiven Formen ist hier, abweichend vom allgemeinen Brauch, die polare binäre Axe der a-Axe parallel genommen (Fig. 8a, b und c).

Rhombisch-pyramidal.

$$a : b : c = 0{,}8079 : 1 : 1{,}1279.$$

Beobachtete Formen: $o = \{112\}$, groß und gut reflektierend; $a = \{100\}$, kleiner, aber gleich scharf reflektierend; $m = \{\bar{1}20\}$, ebenso stark entwickelt als o, bisweilen selbst mit größeren Flächen; $p = \{120\}$, bedeutend kleiner als m, aber doch gut reflektierend; $b = \{010\}$, schmal; $c = \{001\}$, fehlt meist, aber wenn existierend, deutlich entwickelt und sehr scharfe Spiegelbilder liefernd; $\omega = \{\bar{1}12\}$ mit sehr kleinen, aber glänzenden Flächen; $a' = \{\bar{1}00\}$ fehlt beinahe immer, doch tritt es manchmal auf als sehr schmale Abstumpfung

Fig. 8.



1) Diese irrtümliche Angabe ist auch in die »Chemische Krystallographie« von Groth (II. Teil, S. 140 (1903)) übergegangen, und muß durch die hier gegebenen Zahlen verbessert werden.

der Kante $(120):(1\bar{2}0)$. Die Krystalle haben meist einen eigentümlichen, unregelmäßig tetraëdrischen Habitus durch das Vorherrschen von einigen Flächen der Formen *o* und *m*.

Winkelwerte:	Beobachtet:	Berechnet:
$a:o = (100):(112) =$	*58° 42′	—
$o:o = (112):(1\bar{1}2) =$	*49 38	—
$o:o = (112):(11\bar{2}) =$	96 11	96° 12′
$o:m = (1\bar{1}2):(\bar{1}20) =$	85 18	85 13
$o:p = (112):(120) =$	50 53	50 56
$b:m = (010):(\bar{1}20) =$	31 53	31 45
$a:p = (100):(120) =$	58 10	58 15
$p:p = (120):(1\bar{2}0) =$	116 20	116 30
$m:m = (\bar{1}20):(\bar{1}\bar{2}0) =$	116 17	116 30
$c:\omega = (001):(112) =$	41 54	41 54
$\omega:\omega = (\bar{1}\bar{1}2):(\bar{1}12) =$	49 36	49 38

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Auf {100} und {001} diagonale Auslöschung. Das spezifische Gewicht der Krystalle wurde pyknometrisch bestimmt; bei 25° C. war es: $d^{25°}_{4°} = \mathbf{1{,}709}$; das Molekularvolum ist also **197,64**, und die topischen Parameter werden:

$$\chi:\psi:\omega = 6{,}6037:8{,}1740:9{,}2194.$$

Die Verbindung dreht im gelösten Zustande die Polarisationsebene des Lichtes nicht.

VI. Linksdrehendes Luteo-Triäthylendiamin-Kobalti-Nitrat.

Formel: $\{Co(Aein)_3(NO_3)_3$.

Die Verbindung wird erhalten durch Einwirkung von Silbernitrat in geringem Überschuß auf das *l*-Bromid bei niedriger Temperatur; nach dem Abfiltrieren des Silberbromids wurde die Lösung auf dem Wasserbade konzentriert. Aus dieser Lösung, die also noch etwas Silbernitrat enthielt, setzten sich große dunkelrote Krystalle ab, welche vortreffliche Spiegelbilder lieferten und daher sehr exakte Messungen gestatteten.

Die Krystalle, welche das Aussehen von dicken, trapezförmigen oder fünfeckigen Tafeln haben, sind meist nach zwei parallelen Prismenflächen entwickelt. Sie sind außerordentlich flächenreich und geometrisch sehr rein gebaut; meist ist nur ein Teil der Flächen: {011}, {021} und {010} vorhanden, was in Zusammenhang mit der eigentümlichen Form der Krystalle die richtige Orientierung oft sehr erschwert (Fig. 9).

Rhombisch-bisphenoïdisch.

$$a:b:c = 0{,}8647:1:0{,}5983.$$

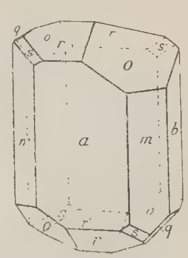
Beobachtete Formen: $a = \{100\}$, gut entwickelt und gut reflektierend; $m = \{110\}$, breiter als *a*, und scharfe Reflexe gebend; $r = \{101\}$,

etwas schmaler als m, aber im übrigen ebenso gut entwickelt; $o = \{111\}$ gut reflektierend und ziemlich groß; $s = \{2\bar{1}1\}$ schmaler, doch gut reflektierend; $q = \{011\}$ und $p = \{021\}$, meist nur mit zwei, aber stark entwickelten Flächen vorhanden; $b = \{010\}$, schmaler als a, aber gute Spiegelbilder liefernd.

Winkelwerte:	Beobachtet:	Berechnet:
$a:m = (100):(110)$ =	*40° 51′	—
$a:o = (100):(111)$ =	*59 18	—
$o:m = (111):(110)$ =	47 28	47° 33′
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$ =	98 18	98 18
$r:m = (101):(1\bar{1}0)$ =	64 30½	64 30½
$q:o = (011):(\bar{1}1\bar{1})$ =	84 58	84 54
$b:s = (0\bar{1}0):(2\bar{1}1)$ =	70 41	70 41
$r:q = (\bar{1}01):(0\bar{1}1)$ =	45 16	45 7
$r:o = (101):(111)$ =	26 22	26 12
$o:b = (\bar{1}1\bar{1}):(010)$ =	63 43	63 48
$b:m = (010):(110)$ =	49 4	49 9
$a:r = (100):(101)$ =	55 15	55 19
$m:q = (110):(011)$ =	70 21	70 23
$m:p = (110):(02\bar{1})$ =	59 43	59 52½
$p:o = (02\bar{1}):(\bar{1}1\bar{1})$ =	35 43	35 43
$o:m = (\bar{1}1\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}0)$ =	84 33	84 24½
$r:s = (10\bar{1}):(21\bar{1})$ =	27 13	27 9½
$m:s = (\bar{1}10):(21\bar{1})$ =	37 17	37 21
$r:p = (10\bar{1}):(02\bar{1})$ =	58 20	58 10½
$q:p = (011):(021)$ =	19 14	19 13
$a:s = (100):(21\bar{1})$ =	40 4	40 6½
$q:s = (01\bar{1}):(21\bar{1})$ =	49 56	49 53½
$q:o = (01\bar{1}):(11\bar{1})$ =	30 48	30 42
$o:s = (11\bar{1}):(21\bar{1})$ =	19 15	19 11½
$b:q = (010):(01\bar{1})$ =	59 4	59 6½
$b:p = (010):(021)$ =	39 58	39 53

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.


Fig. 9.



Auf $\{100\}$ und $\{010\}$, ebenso auf $\{101\}$ und $\{110\}$ war die Auslöschung überall gerade. Die Krystalle sind nicht merklich dichroïtisch. Das spezifische Gewicht der Krystalle war bei 25° C. $d^{25°}_{4°} = \mathbf{1{,}729}$; das Molekularvolum also: **245,94**.

Topische Parameter:

$$\chi : \psi : \omega = 6{,}7486 : 7{,}8046 : 4{,}6695.$$

VII. Rechtsdrehendes Luteo-Triäthylendiamin-Kobalti-Nitrat.

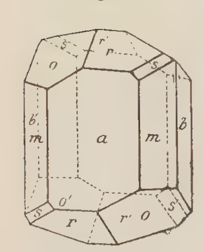
Formel: $\{Co(Aein)_3\}(NO_3)_3$.

Diese Verbindung wurde in derselben Weise dargestellt wie das entsprechende linke Isomere. Aus der wäßrigen Lösung wurden dunkelrote, sehr glänzende und große Krystalle erhalten. Auch diese sind sehr schön gebaut und geben gute Spiegelbilder: der Habitus und die Kombinationsformen sind ganz analog denjenigen der linken Komponente, aber im allgemeinen waren die Krystalle nicht so stark verzerrt und etwas kleiner. Sie sind das Spiegelbild der Krystalle des linksdrehenden Salzes (Fig. 10).

Rhombisch-bisphenoïdisch.

$a : b : c = 0,8652 : 1 : 0,6009.$

Fig. 10.



Beobachtete Formen: $a = \{100\}$ und $m = \{110\}$, beide sehr gut reflektierend, aber m etwas breiter als a; die Krystalle sind meist tafelig nach zwei parallelen Flächen von $\{110\}$. Weiterhin: $r = \{101\}$, gut entwickelt, gibt, wie $o = \{1\bar{1}1\}$, sehr gute Reflexe; $s = \{211\}$, klein und meist mit nur einer oder zwei Flächen der Form entwickelt; $q = \{011\}$, sehr klein; $p = \{120\}$ und $b = \{010\}$ sehr schmal und lichtschwach; diese Formen fehlen sehr oft.

Winkelwerte:	Beobachtet:	Berechnet:
$a : m = (100) : (110)$	= *40° 52′	—
$o : m = (1\bar{1}1) : (1\bar{1}0)$	= *47 26	—
$a : o = (100) : (1\bar{1}1)$	= 59 18	59° 14′
$r : m = (101) : (110)$	= 64 31	64 26½
$a : r = (100) : (101)$	= 55 14	55 13
$o : r = (1\bar{1}1) : (101)$	= 26 32	26 25
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	= 98 14	98 12
$r : r = (101) : (\bar{1}01)$	= 69 31	69 34
$b : s = (010) : (211)$	= 70 37	70 39½
$o : o = (1\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}1)$	= 85 8	85 5
$m : q = (1\bar{1}0) : (0\bar{1}1)$	= 70 16	70 13½
$r : q = (10\bar{1}) : (01\bar{1})$	= 45 20	45 7
$m : p = (110) : (\bar{1}20)$	= 18 55	19 6½
$b : p = (010) : (120)$	= 30 0	30 1½
$b : m = (010) : (110)$	= 49 4	49 8
$b : o = (0\bar{1}0) : (1\bar{1}1)$	= 63 40	63 44

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Auf $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{101\}$ gerade Auslöschung; die Krystalle sind nicht merklich dichroïtisch. Die Ebene der optischen Axen ist $\{001\}$,

wahrscheinlich ist die b-Axe die erste Mittellinie. Der scheinbare Axenwinkel ist groß, die Dispersion mittelstark und um die a-Axe $\varrho > v$; um diese Mittellinie war die Doppelbrechung negativ.

Das spezifische Gewicht der Krystalle ist: $d^{25°}_{4°} = \mathbf{1{,}725}$; das Molekularvolum: **246,51.**

Topische Parameter: $\chi : \psi : \omega = 6{,}7467 : 7{,}7979 : 4{,}6856$.

VIII. Razemisches Luteo-Triäthylendiamin-Kobalti-Jodid.

Formel: $\{Co(Aein)_3\}J_3 + 1\,H_2O$.

Die Verbindung wurde aus dem entsprechenden Bromid erhalten durch Versetzen der Lösung mit einer von Jodkalium, Auswaschen des krystallinischen Niederschlags und Umkrystallisieren desselben aus warmem Wasser. Bei sehr langsamer Verdampfung einer gesättigten Lösung kann man sehr schöne Krystalle erhalten.

Prächtige, dunkelrote bis rotbraune sehr glänzende und durchsichtige Krystalle, welche oktaëdrischen Habitus besitzen. Die Winkelwerte bei verschiedenen Individuen können Unterschiede bis 20′ zeigen. Jedes Krystall für sich ist aber geometrisch sehr rein gebaut (Fig. 11).

Rhombisch-bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}8700 : 1 : 1{,}7399$.

Die Krystalle können, wenn b als Hauptaxe gewählt wird, als pseudotetragonal betrachtet werden.

Beobachtete Formen: $o = \{112\}$ und $q = \{021\}$, ungefähr gleich stark entwickelt; manchmal sind die Flächen von q etwas kleiner, aber beide Formen geben sehr scharfe Reflexe; $c = \{001\}$, viel kleiner, gibt aber scharfe Spiegelbilder; $\omega = \{111\}$, sehr schmal und ziemlich lichtschwach; $x = \{101\}$; ein einziges Mal beobachtet und auch dann kaum bemerkbar.

Winkelwerte:	Beobachtet:	Berechnet:
$o : o = (112) : (1\bar{1}2)$ =	*63° 12′	—
$c : q = (001) : (021)$ =	*73 58	—
$c : o = (001) : (112)$ =	53 3	52° 58′
$o : \omega = (112) : (111)$ =	16 11	16 22
$\omega : \omega = (111) : (11\bar{1})$ =	41 35	41 20
$q : q = (021) : (0\bar{2}1)$ =	32 4	32 4
$q : b = (021) : (010)$ =	16 2	16 2
$o : q = (112) : (021)$ =	48 1	47 56
$c : x = (001) : (101)$ =	45 ca.	44 59½
$x : x = (101) : (10\bar{1})$ =	89 52	90 1

Fig. 11.

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht gefunden.

Auf {001} diagonale Auslöschung; die Krystalle sind nicht merklich dichroïtisch; die Ebene der optischen Axe ist {010}; die c-Axe ist die erste Mittellinie. Der scheinbare Axenwinkel ist sehr klein.

Das spezifische Gewicht der Krystalle ist $d^{25°}_{4°} = \mathbf{2{,}270}$; das Molekularvolum deshalb: **562,10**.

Topische Parameter: $\chi : \psi : \omega = 6{,}2532 : 7{,}1877 : 12{,}5070$.

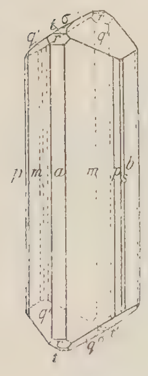
IX. Rechtsdrehendes Luteo-Triäthylendiamin-Kobalti-Jodid.

Formel: $\{Co(Aein)_3\}J_3 + 1 H_2O$.

Die Verbindung wurde dargestellt durch Einwirkung einer konzentrierten Jodkaliumlösung auf die Lösung des rechtsdrehenden Bromids, Auswaschen des Niederschlags und Umkrystallisieren aus heißem Wasser. Die Analyse zeigte, daß dieses Salz, ebenso wie das razemische, ein Molekül Krystallwasser enthält.

Lange, dunkelrote, im durchfallenden Lichte blutrote Nadeln mit glänzenden Flächen. Außer den Pinakoïden {100} und {010} sind alle Prismenflächen vertikal gestreift; auch enthält die Vertikalzone viele Vizinalflächen, wodurch es oft schwer ist, die richtigen Winkelwerte zu finden (Fig. 12).

Fig. 12.



Rhombisch-bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}8276 : 1 : 0{,}7386$.

Beobachtete Formen: $m = \{340\}$; von allen Prismen am breitesten entwickelt; die Form gibt, wie alle vertikale Prismen, mehrfache Reflexe und Beugungsbilder; $b = \{010\}$ und $a = \{100\}$ schmaler, geben aber scharfe Reflexe; $p = \{1\bar{2}0\}$ und $s = \{3.16.0\}$ schmaler als a und s, meist schmaler als p; $q = \{011\}$, gut entwickelt aber mit sehr schwankenden Winkelwerten; $r = \{102\}$ gibt sehr scharfe Reflexe und ist gut meßbar; $t = \{104\}$ und $\sigma = \{101\}$ klein aber deutliche Spiegelbilder gebend; $w = \{071\}$ sehr klein und lichtschwach.

Die Krystalle sind gestreckt nach der c-Axe.

	Winkelwerte:	Beobachtet:	Berechnet:
$a : r$ =	(100) : (102)	= *65° 57′	—
$p : q$ =	(120) : (011)	= *59 26	—
$r : q$ =	$(\bar{1}02)$: (011)	= 42 48	42° 44′
$r : p$ =	$(\bar{1}02)$: $(\bar{1}\bar{2}0)$	= 77 41	77 50
$a : m$ =	(100) : (340)	= 47 50	47 49
$m : p$ =	(340) : (120)	= 11 4	11 2⅔
$p : s$ =	(120) : (3.16.0)	= 18 20	18 22⅓
$s : b$ =	(3.16.0) : (010)	= 12 46	12 46
$r : r$ =	(102) : $(\bar{1}02)$	= 48 12	48 6
$m : q$ =	(340) : (011)	= 63 40	63 53

Winkelwerte:	Beobachtet:	Berechnet:
$q:q = (011):(0\bar{1}1)$	$= 72°52'$	$72°54'$
$b:q = (010):(011)$	$= 53\ 34$	$53\ 33$
$r:t = (101):(\bar{1}04)$	$= 11\ 38$	$11\ 28\frac{1}{3}$
$t:t = (104):(\bar{1}04)$	$= 25\ 15$	$25\ \ 7\frac{1}{3}$
$r:\sigma = (102):(101)$	$= 17\ 48$	$17\ 42$
$\sigma:a = (101):(100)$	$= 48\ 25$	$48\ 15$
$b:w = (010):(071)$	$= 10\ 59$	$10\ 56\frac{3}{4}$

Ein deutliche Spaltbarkeit wurde nicht gefunden.

Auf allen Flächen der Vertikalzone ist die Auslöschung parallel; kein merklicher Dichroïsmus. Die Ebene der optischen Axen ist $\{001\}$, mit der b-Axe als erste Mittellinie. Der scheinbare Axenwinkel ist sehr klein; die Dispersion ist stark: $\varrho < v$. Positive Doppelbrechung. Das spezifische Gewicht der Krystalle war: $d_{4°}^{25°} = 2{,}289$. Das Molekularvolum ist: 278,72.

Topische Parameter: $\chi : \psi : \omega = 6{,}3699 : 7{,}6968 : 5{,}6849$.

Mit Alkohol-Wassergemischen wurden auf $\{100\}$ lange, spitze, und in Reihen angeordnete sechseckige Ätzfiguren und unregelmäßig begrenzte, rechteckige Ätzhügel erhalten. Auf den Prismenflächen aber wurden Ätzfiguren in Gestalt gleichschenkeliger Dreiecke und Trapeze erhalten, welche ohne Zweifel auf die Anwesenheit einer horizontalen Symmetrieebene hinweisen.

Das Röntgenogramm von einer Platte parallel $\{001\}$ war sehr unregelmäßig und undeutlich; jedenfalls scheint auch darin wenigstens eine Symmetrieebene vorhanden zu sein.

X. Linksdrehendes Luteo-Triäthylendiamin-Kobalti-Jodid.

Formel: $\{Co(Aein)_3\}J_3 + 1H_2O$.

Diese Antipode wurde in genau derselben Weise hergestellt, wie es beim rechten Salz beschrieben ist. Auch diese Krystalle enthalten nach Analyse ein Molekül Krystallwasser. Sie können eine beträchtliche Größe erreichen. So hatte ein Exemplar ein Volum von mehr als 0,5 ccm. Dunkelrote bis blutrote Krystalle mit glänzenden Flächen, die aber oft mehrfache Reflexe geben, besonders in der Prismenzone.

Fig. 13.

Beobachtete Formen: $p = \{120\}$ breit, gibt aber mehrfache Reflexe; $q = \{011\}$, ebenfalls sehr breit und besser reflektierend als p; $b = \{010\}$ sehr glänzend, gibt gute Spiegelbilder; $r = \{102\}$ klein, aber sehr glänzend und gut meßbar; $m = \{340\}$ sehr schmal; $\sigma = \{101\}$ klein und oft fehlend; $a = \{100\}$ sehr schmal (Fig. 13).

Der Habitus ist etwas gestreckt nach der a-Axe.

Rhombisch-bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}8256:1:0{,}7395.$

Winkelwerte:	Beobachtet:	Berechnet:
$b:p = (010):(120) =$	*31°12′	—
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	*72 58	—
$b:q = (010):(011) =$	53 31	53°31′
$a:p = (100):(120) =$	58 43	58 48
$r:r = (102):(\bar{1}02) =$	48 10	48 15⅓
$r:\sigma = (102):(101) =$	17 52	17 43⅓
$p:q = (120):(011) =$	59 22	59 26
$m:p = (340):(120) =$	11 10	10 57

Keine deutliche Spaltbarkeit; vielleicht ist eine solche vorhanden parallel {001}. Die optische Orientierung ist dieselbe wie bei dem rechtsdrehenden Salze.

Das spezifische Gewicht der Krystalle bei 25° C. ist: $d^{25°}_{4°} = 2{,}288$. Das Molekularvolum ist deshalb: **278,84**.

Topische Parameter: $\chi:\psi:\omega = 6{,}3580:7{,}7010:5{,}6950$.

Mit kaltem Wasser wurden auf {010} längliche, meistens unregelmäßige Ätzfiguren erhalten. Es scheint, daß dieselben symmetrisch nach {100} sind, aber trotz vieler Versuche war dieses mit vollkommener Sicherheit nicht festzustellen.

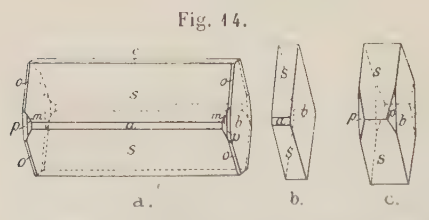
XI. Razemisches Luteo-Triäthylendiamin-Kobalti-Rhodanid.

Formel: $\{Co(Aein)_3\}(CNS)_3$.

Die Verbindung wurde durch Einwirkung einer konzentrierten Rhodankaliumlösung auf das razemische Bromid dargestellt; der gelbe Niederschlag wurde ausgewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Durch Verdampfung einer gesättigten Lösung bei Zimmertemperatur kann man ziemlich große Krystalle erhalten, welche ein spindelförmiges Aussehen haben. Wie die Analyse ergab, sind die Krystalle wasserfrei.

Rotgelbe oder gelbbraune, flache spindelförmig zugespitzte und oft stark verzerrte Krystalle, die gute Messungen gestatten.

Fig. 14.



Rhombisch-bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}8405:1:0{,}8130.$

Beobachtete Formen: $s =$ {201} meist vorherrschend und gut reflektierend, manchmal aber mehrfache Spiegelbilder liefernd; $b =$ {010} und $p =$ {120} sehr scharf reflektierend und gut meßbar; $m =$ {110} gut spiegelnd, etwas kleiner als p; $o =$ {211} und $x =$ {321} als schmale

Abstumpfungen vorhanden. Die Krystalle sind meist gestreckt nach der b-Axe und manchmal nach der c-Axe verlängert oder abgeplattet nach $\{010\}$; in letzterem Falle entsteht die spindelförmige Gestalt der Krystalle, worauf schon oben hingewiesen wurde (Fig. 14a, b und c).

Winkelwerte:	Beobachtet:	Berechnet:
$s:c = (201):(001) =$	*62° 40′	—
$b:p = (010):(120) =$	*30 45	—
$s:a = (201):(100) =$	27 20	27° 20′
$p:a = (120):(100) =$	59 15	59 15
$p:m = (120):(110) =$	19 5	19 12⅓
$p:s = (120):(201) =$	62 52	62 59
$p:x = (120):(321) =$	33 55	33 57
$x:s = (321):(201) =$	29 16	29 2
$b:o = (010):(211) =$	69 19	69 32
$o:s = (211):(201) =$	20 41	20 28

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht gefunden. In der Orthodiagonalzone überall gerade Auslöschung; die Krystalle sind nicht merklich dichroïtisch. Auf $\{120\}$ wurden dreieckige Ätzfiguren beobachtet, welche mit der angegebenen Symmetrie in Übereinstimmung waren.

Das spezifische Gewicht der Krystalle war: **1,511**; das Molekularvolum ist: **547,24**.

Topische Parameter: $\chi : \psi : \omega = 7{,}8053 : 9{,}2864 : 7{,}5499$.

XII. Rechtsdrehendes Luteo-Triäthylendiamin-Kobalti-Rhodanid.

Formel: $\{Co(Aein)_3\}(CNS)_3$.

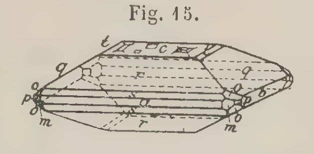
Die aktiven Verbindungen wurden in derselben Weise aus den aktiven Bromiden dargestellt, wie bei der razemischen Verbindung angegeben wurde Die Analyse zeigte, daß auch diese Verbindungen wasserfrei krystallisieren.

Hübsch ausgebildete, orange- bis blutrote, prachtvoll glänzende, viereckige dicke Tafeln, oder abgeplattete, kurzprismatische Krystalle, die sehr exakte Messungen gestatten. Sie sind außerordentlich flächenreich und im allgemeinen geometrisch sehr rein gebaut (Fig. 15).

Rhombisch-bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}8494 : 1 : 0{,}8376$.

Fig. 15.



Beobachtete Formen: $c = \{001\}$ meist vorherrschend und immer gut ausgebildet; $q = \{011\}$ mit breiten Flächen; $r = \{101\}$ ebenfalls breit aber schmaler als q; $a = \{100\}$ gut entwickelt wie auch $b = \{010\}$; diese Form ist etwas schmäler, liefert aber vortreffliche Spiegelbilder; $s = \{201\}$ und $t = \{012\}$ gut entwickelt; von t sind gewöhnlich nur zwei Flächen

vorhanden; $o = \{121\}$ ist von allen Pyramiden am besten ausgebildet; $w = \{111\}$ etwas kleiner und schmaler als o; $h = \{122\}$ sehr klein, aber deutlich reflektierend; $m = \{110\}$ und $p = \{120\}$ sehr klein und untergeordnet, jedoch gut meßbar.

Winkelwerte:	Beobachtet:	Berechnet:
$c:q = (001):(011)$ =	*39°57′	—
$r:q = (101):(011)$ =	*56 56	—
$r:s = (101):(201)$ =	18 23	18°31′
$c:r = (001):(101)$ =	44 39	44 36
$s:a = (201):(100)$ =	26 58	26 53
$b:q = (010):(011)$ =	50 2	50 3
$s:q = (201):(011)$ =	69 39	69 42
$c:t = (001):(012)$ =	22 39	22 43½
$t:q = (012):(011)$ =	17 16	17 13½
$r:w = (\bar{1}0\bar{1}):(\bar{1}1\bar{1})$ =	30 57	30 49
$w:o = (\bar{1}1\bar{1}):(\bar{1}2\bar{1})$ =	19 9	19 12½
$o:b = (\bar{1}2\bar{1}):(010)$ =	40 3	39 58½
$c:h = (001):(122)$ =	44 4	44 11
$h:o = (1\bar{2}2):(1\bar{2}\bar{1})$ =	73 0	73 2½
$c:o = (001):(121)$ =	62 51	62 46½
$o:o = (\bar{1}2\bar{1}):(121)$ =	80 6	79 57
$o:q = (\bar{1}2\bar{1}):(011)$ =	81 56	81 53½
$o:p = (121):(120)$ =	27 9	27 9
$a:m = (100):(110)$ =	40 15	40 21
$m:b = (110):(010)$ =	49 45	49 39
$a:w = (100):(111)$ =	52 44	52 55
$w:m = (111):(110)$ =	37 46	37 42
$w:c = (111):(001)$ =	52 24	52 18

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht gefunden.

Auf $\{001\}$, $\{011\}$ und $\{101\}$ überall gerade Auslöschung. Die Krystalle sind nicht merklich dichroïtisch. Die optische Axenebene ist $\{100\}$; der scheinbare Axenwinkel ist klein, die c-Axe ist erste Mittellinie.

Das spezifische Gewicht der Verbindung ist: $d_{4°}^{25°} = $ **1,502**, das Molekularvolum: **275,26**.

Topische Parameter: $\chi : \psi : \omega = 6{,}1893 : 7{,}2867 : 6{,}1034$.

Durch kurze Einwirkung von lauem Wasser wurden auf $\{001\}$ sehr schöne Ätzfiguren erhalten. Dieselben hatten die Form von rechteckigen, pyramidalen, sehr flachen Ätzhügeln, welche deutlich symmetrisch nach $\{100\}$ und $\{010\}$ waren. Aus diesem Grunde müßte man unzweifelhaft den Krystallen eine bipyramidale Symmetrie beilegen; auch mit Alkohol-Wassergemischen wurden rechteckige, ebenfalls nach zwei senkrechten

Ebenen symmetrische Ätzfiguren erhalten, welche deshalb gleichfalls dieselbe Symmetrie andeuteten.

XIII. Linksdrehendes Luteo-Triäthylendiamin-Kobalti-Rhodanid.

Formel: $\{Co(Aein)_3\}(CNS)_3$.

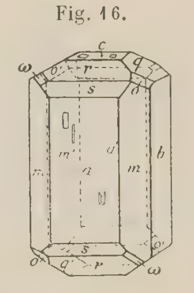
Dicke, kurzprismatische, orange- bis blutrote Säulchen, welche sehr regelmäßig gebaut sind und vortreffliche Reflexe liefern. Obgleich der Habitus nicht derselbe ist, wie bei dem rechtsdrehenden Salze, so ist die Krystallform doch offenbar gänzlich analog.

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}8491:1:0{,}8375.$

Beobachtete Formen: $b = \{010\}$, vorherrschend, und wie auch $a = \{100\}$, gut entwickelt. Beide Formen geben vortreffliche Spiegelbilder; $c = \{001\}$ klein aber stark glänzend; $s = \{201\}$ und $r = \{101\}$ ziemlich breit; $q = \{011\}$ noch etwas breiter und stark reflektierend, ebenso auch s und r; $m = \{110\}$ ungefähr gleich breit wie r und gut spiegelnd; $p = \{1\bar{2}0\}$ schmal und etwas lichtschwächer; $o = \{121\}$ gut entwickelt; $\omega = \{111\}$ als schmale Flächen zwischen m und r vorhanden. Der Habitus ist kurzprismatisch nach der c-Axe. Die vorherrschenden Formen sind: $\{010\}$ und $\{100\}$ (Fig. 16); diese Figur ist noch gezeichnet, als ob die Krystalle hemiëdrisch wären, was aber nicht der Fall ist.

Fig. 16.



Winkelwerte:	Beobachtet:	Berechnet:
$c:q = (001):(011) =$	*39° 54′	—
$r:q = (101):(011) =$	*56 56	—
$q:b = (011):(010) =$	50 6	50° 6′
$a:s = (100):(201) =$	26 53	26 53
$s:r = (201):(101) =$	18 35	18 31
$r:c = (101):(001) =$	44 34	44 36
$a:m = (100):(110) =$	40 22	40 21
$m:p = (110):(120) =$	19 13	19 10
$p:b = (120):(010) =$	30 35	30 29
$b:o = (010):(121) =$	40 0	39 58½
$o:r = (121):(101) =$	50 0	50 1½
$r:\omega = (101):(111) =$	20 0 ca.	20 35½
$\omega:o = (111):(121) =$	30 1	29 26

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Die optischen Eigenschaften sind dieselben, wie sie bei der rechtsdrehenden Verbindung angegeben wurden.

Das spezifische Gewicht der Krystalle ist: $d^{25}_{1^\circ} = \mathbf{1,496}$; das Molekularvolum deshalb: **276,37**.

Topische Parameter: $\chi : \psi : \omega = 6,1979 : 7,2968 : 6,1110$.

Mit einer Platte parallel $\{001\}$ wurde ein Röntgenogramm erhalten, welches, obgleich sehr mangelhaft und undeutlich, doch wenigstens die Anwesenheit einer Symmetrieebene erkennen ließ.

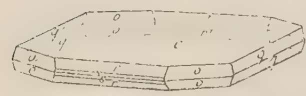
XIV. Razemisches Luteo-Triäthylendiamin-Kobalti-Perchlorat.

Formel: $\{Co(Aein)_3\}(ClO_4)_3$.

Das Salz wurde durch Einwirkung von Silberperchlorat auf das razemische Bromid dargestellt.

Es ist schwer gute Krystalle von dieser Verbindung zu erhalten; meistens scheiden sich dünne, rechteckige, tafelförmige Krystalle ab, mit abgerundeten Kanten, oder auch sehr komplizierte rosettenförmige Verwachsungen von sehr dünnen Täfelchen. Solche Verwachsungen zeigen zwischen gekreuzten Nikols nie eine vollständige Auslöschung; die Krystalle haben manchmal eine mosaikartige Struktur. Schließlich gelang es, an den rechteckigen Tafeln die notwendigen Messungen anzustellen (Fig. 17).

Fig. 17.



Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0,8569 : 1 : 2,7751$.

Beobachtete Formen: $c = \{001\}$ groß und glänzend, meist parallel der Kante $c : q$ gestreift; $r = \{102\}$, $o = \{111\}$ und $q = \{0\bar{1}1\}$ ungefähr ebenso stark entwickelt; meist reflektiert q am besten; r weniger scharf; $s = \{101\}$ schmal, aber gut meßbar. Der Habitus ist tafelig nach $\{001\}$, und etwas verlängert nach der b-Axe.

Winkelwerte:	Beobachtet:	Berechnet:
$c : q = (001) : (011)$ =	*70° 11′	—
$c : r = (001) : (102)$ =	*58 20	—
$c : o = (001) : (111)$ =	77 10	76° 49′
$c : s = (001) : (101)$ =	72 56	72 50⅓
$s : s = (101) : (10\bar{1})$ =	34 8	34 19⅓
$r : r = (102) : (10\bar{2})$ =	63 35	63 20
$q : q = (011) : (01\bar{1})$ =	40 2	39 38
$r : s = (102) : (101)$ =	14 38	14 36

Auf $\{001\}$ ist die Auslöschung senkrecht und parallel zu den Kanten $c : r$ und $c : q$. Die optische Axenebene ist $\{010\}$; die Krystalle sind merk-

lich dichroïtisch und zwar orange für die Schwingungen parallel der Axenebene, orangegelb für Schwingungen senkrecht dazu.

Das spezifische Gewicht der Krystalle ist: $d_{4^\circ}^{25^\circ} = \mathbf{1{,}878}$; das Molekularvolum: **572,72**.

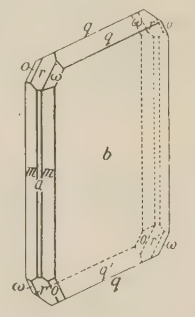
Topische Parameter: $\chi : \psi : \omega = 5{,}3314 : 6{,}2217 : 17{,}2660$.

XV. Rechtsdrehendes Luteo-Triäthylendiamin-Kobalti-Perchlorat.

Formel: $\{Co(Aein)_3\}(ClO_4)_3$.

Die Verbindung wurde aus dem d-Bromid dargestellt durch Einwirkung einer Lösung von Silberperchlorat. Das Salz scheidet sich in Gestalt von flachen, braunroten, sehr glänzenden Krystallen ab, die ziemlich starke Schwankungen in den Winkelwerten zeigen, besonders in der Vertikalzone (Fig. 18).

Fig. 18.



Rhombisch bisphenoïdisch.

$a : b : c = 1{,}0572 : 1 : 0{,}6801$.

Beobachtete Formen: $b = \{010\}$ stark vorherrschend und ziemlich scharf reflektierend; $a = \{100\}$ sehr schmal, fehlt oft, aber bei manchen Krystallen gerade vorherrschend; $m = \{110\}$ gut entwickelt, aber oft mehrfache Reflexe gebend; $r = \{101\}$ und $q = \{011\}$ beide sehr scharf reflektierend; $\omega = \{111\}$ meist breiter und größer als $o = \{1\bar{1}1\}$ und gut spiegelnd.

Winkelwerte:	Beobachtet:	Berechnet:
$b : q = (010) : (011) =$	*55° 47′	—
$b : \omega = (010) : (111) =$	*60 14	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	68 26	68° 26′
$\omega : r = (111) : (101) =$	29 46	29 46
$b : m = (010) : (110) =$	43 28	43 24½
$m : a = (110) : (100) =$	46 32	46 35½
$r : r = (101) : (\bar{1}01) =$	65 30	65 30
$m : q = (110) : (011) =$	65 48	65 53½
$q : r = (011) : (101) =$	46 4	45 56
$r : m = (101) : (110) =$	68 16	68 10½
$a : \omega = (100) : (111) =$	62 3	61 59½
$\omega : c = (111) : (001) =$	43 0	43 6½
$b : o = (010) : (1\bar{1}1) =$	60 16	60 14
$o : r = (1\bar{1}1) : (101) =$	29 50	29 46

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Das spezifische Gewicht der Krystalle war: $d_{4^\circ}^{25^\circ} = \mathbf{1{,}881}$; das Molekularvolum: **285,80**, und die topischen Parameter werden:

$$\chi : \psi : \omega = 7{,}7731 : 7{,}3526 : 5{,}0004.$$

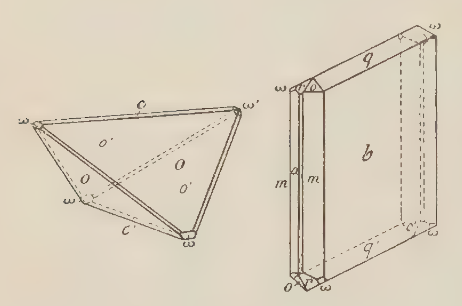
XVI. Linksdrehendes Luteo-Triäthylendiamin-Kobalti-Perchlorat.

Formel: $\{Co(Aein)_3\}(ClO_4)_3$.

Diese Verbindung wurde aus dem entsprechenden Bromid mittelst Silber-Perchlorat dargestellt und die konzentrierte Lösung dann bei 15° langsam verdampft.

Aus der Lösung, welche noch eine Spur des Silbersalzes enthielt, scheidet sich das Salz in schönen, sphenoïdischen Krystallen (Fig. 19a) ab, welche sofort die vorhandene Hemiëdrie zeigen. Aus den reinen Lösungen scheiden sich meist die in der Fig. 19b abgebildeten flachen rechteckig begrenzten Krystalle ab, welche braunrote, oder braungelbe Farbe haben. Diese letzteren Krystalle haben viel konstantere Winkelwerte als die ersten; sie sind auch viel reiner gebaut als die sphenoïdischen Krystalle, welche nämlich beträchtliche geometrische Anomalien zeigen.

Fig. 19a und b.



Rhombisch-bisphenoïdisch.

$a : b : c = 1{,}0580 : 1 : 0{,}6806.$

Beobachtete Formen: $b = \{010\}$, stark vorherrschend und gut spiegelnd; oft aber sind die Flächen geknickt und geben dann mehrfache Spiegelbilder: weiterhin $m = \{110\}$, gut reflektierend und ebenso breit wie $q = \{011\}$, welche Form sehr glänzende Flächen hat; $r = \{101\}$, scharf reflektierend und gut entwickelt, ungefähr gleich groß wie $o = \{111\}$; $\omega = \{1\bar{1}1\}$ dagegen klein, und obgleich gut reflektierend, doch ziemlich lichtschwach; $a = \{100\}$, sehr schmal und lichtschwach. Bei den in Fig. 19a abgebildeten Krystallen ist $o = \{111\}$ am besten entwickelt; $\omega = \{1\bar{1}1\}$ klein und schmal; $b = \{010\}$ schmal, aber gut spiegelnd; ebenso auch $a = \{100\}$, welche Form ungefähr gleich breit ist; $c = \{001\}$ fehlt meist, manchmal vorhanden als eine einzige, krumme und rudimentär entwickelte Fläche.

Winkelwerte:	Beobachtet:	Berechnet:
$b : o = (010) : (111)$	= *60° 12′	—
$b : m = (010) : (110)$	= *43 23	—
$b : q = (010) : (011)$	= 55 48	55° 46′
$a : m = (100) : (110)$	= 46 39	46 37
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	= 68 28	68 28½
$\omega : b = (1\bar{1}1) : (0\bar{1}0)$	= 60 13	60 12⅔
$\omega : r = (1\bar{1}1) : (101)$	= 29 49	29 45

Winkelwerte:	Beobachtet:	Berechnet:
$r:a = (101):(\bar{1}00) =$	57° 12′	57° 17′
$r:r = (101):(\bar{1}01) =$	65 43	65 36
$a:o = (100):(111) =$	62 0	62 0
$c:o = (001):(111) =$	43 0	43 8
$o:\omega = (111):(11\bar{1}) =$	93 48	93 44
$\omega:o = (\bar{1}11):(111) =$	55 11	55 46
$o:\omega = (111):(1\bar{1}1) =$	59 50	59 32
$o:o = (111):(1\bar{1}\bar{1}) =$	86 13	86 16

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Schwach dichroïtisch; auf {010} orangegelb für Schwingungen parallel der a-Axe; gelborange für solche senkrecht dazu.

Die optische Axenebene ist {001}; wahrscheinlich ist die a-Axe die erste Mittellinie.

Das spezifische Gewicht der Krystalle ist: $d^{25°}_{4°} = \mathbf{1,888}$; das Molekularvolum ist: **284,74**, und die topischen Parameter sind:

$$\chi : \psi : \omega = 7,7657 : 7,3399 : 4,9955.$$

XVII. Razemisches Triäthylendiamin-Kobalti-Nitrit.

Formel: $\{Co(Aein)_3\}(NO_2)_3$.

Dünne, orangegelbe, in dickeren Schichten orangebraune, hexagonale Tafeln, die oft geknickte Flächen besitzen und parallel {0001} verwachsen sind; $m:m = \{10\bar{1}0 : \{01\bar{1}0\} = 60°$; $m:c = \{10\bar{1}0\}:\{0001\} = 90°$. Die Krystalle sind optisch einaxig und negativ doppelbrechend.

Die optisch-aktiven Komponenten sind so löslich, daß es bis jetzt nicht möglich schien Krystalle zu züchten, welche für die Messungen geeignet wären.

§ 8. Aus allen diesen Beobachtungen kann die merkwürdige Tatsache hervorgehoben werden, daß nur in einzelnen Fällen das Auftreten der enantimorphen Krystallformen bewiesen werden konnte, während in mehr oder wenigstens ebenso vielen Fällen kein Grund da ist, um eine solche Hemiëdrie anzunehmen. Im Gegenteil ist es in hohem Grade wahrscheinlich, daß in diesen Fällen eine solche Hemiëdrie tatsächlich nicht vorhanden ist und daß es wirklich holoëdrische Formen sind, welche hier auftreten.

Wir sind dabei gezwungen die bis jetzt allgemein anerkannte Lehre, daß ein unzertrennlicher Zusammenhang zwischen der optischen Aktivität der Moleküle in Lösung und der nur »axialen« Symmetrie der entsprechenden Krystallformen besteht, fallen zu lassen. Vielmehr muß man zugeben, daß optisch aktive Moleküle sich auch in solche Raumgitter einordnen können, welche der Symmetrie holoëdrischer Krystalle entsprechen, in

gleicher Weise wie z. B. das Entgegengesetzte im Falle des Natriumchlorats eintritt, wo inaktive Moleküle räumliche Systeme bilden können, welche enantiomorphe Symmetrien besitzen.

Bei allen diesen Salzen konnte eigentlich nur im Falle der Nitrate und Perchlorate das Auftreten einer »hémiédrie non superposable«, und dann noch bei den Nitraten in relativ nicht stark ausgesprochenem Grade[1], bewiesen werden. In allen anderen Fällen war sie, wie die Ätzversuche zeigen, nicht vorhanden, oder konnte sie vielleicht nur in so äußerst schwachem Grade zum Ausdruck gelangen, daß kein überzeugender Beweis für ihre Existenz mehr beigebracht werden konnte. Im Gegenteil waren im Falle der Jodide und Rhodanide alle Argumente zugunsten der holoëdrischen Symmetrie vorhanden, in merkwürdigem Gegensatz zu den wirklich doch ganz kolossalen Beträgen der optischen Aktivität in den Lösungen dieser Salze, welche bis $[m] = 21000^{\circ}$ steigen konnte!

Auch alle weiteren Versuche durch Zugeben von anderen Salzen zu den Lösungen den Krystallen einen anderen Habitus aufzuzwingen, welcher die »axiale« Symmetrie derselben direkt verraten könnte, blieben vollständig erfolglos.

Die Krystalle des rechts- und linksdrehenden Bromids z. B. zeigten unter allen möglichen Umständen eine identische Symmetrie; aus den Bromnatrium enthaltenden Lösungen z. B. erhielt man nadelförmige Krystalle, die jedoch dieselben Formen besaßen, wie früher beschrieben, und die offenbar nur als holoëdrisch gedeutet werden konnten.

Da also die Erfahrung nicht ein einziges Argument für, dagegen manches Argument gegen die Annahme vom Auftreten der enantiomorphen Formen gibt, so kann man eine axialsymmetrische Natur der links- und rechtsdrehenden Krystalle in diesen Fällen kaum mehr aufrechterhalten.

§ 9. Alle diese Tatsachen zusammenfassend können wir als bewiesen annehmen, daß bei allen Luteo-Triäthylendiamin-Kobalti-Salzen — in Übereinstimmung mit dem Pasteur'schen Prinzip, — sich zu der räumlichen Konfiguration ihrer Moleküle, welche mit ihrem Spiegelbide nicht deckbar ist, eine enorme optische Aktivität in den Lösungen gesellt. Die Enantiomorphie der Krystallformen dagegen kann zwar in einigen Fällen auftreten, braucht aber nicht immer vorhanden zu sein; wenigstens ist sie oft ungeachtet der ganz kolossalen Werte der optischen Drehung so schwach ausgesprochen, daß ihre Existenz nicht mehr bewiesen werden kann. In keinem Falle besteht hier deshalb ein rationelles Verhältnis

1) Manche Krystalle des Nitrats z. B. zeigten Flächen des positiven und des negativen Bisphenoïds in regelloser Weise, aber gleich stark entwickelt.

zwischen der durch die molekulare Asymmetrie bedingten Intensität der optischen Drehung einerseits, und derjenigen der enantiomorphen Krystallstrukturen andererseits. Daraus kann dann weiter gefolgert werden, daß die optische Aktivität der Moleküle wohl in der im Pasteur'schen Sinne aufgefaßten »asymmetrischen Konfiguration« ihre Hauptbedingung findet, und daß sie selbst in Fällen, wo diese »unsymmetrisch« angeordneten Substituenten im chemischen Sinne identisch sind, noch enorme Werte erreichen kann. Für das Auftreten der Enantiomorphie der Krystallstrukturen aber ist ohne Zweifel die chemische Verschiedenheit dieser Substituenten die weitaus wichtigere Bedingung. In diesem Sinne ist der Inhalt der Lehre des »asymmetrischen Atoms« von Le Bel und Van 't Hoff bei diesem Problem auch wieder etwas begreiflicher geworden. Denn offenbar müssen hier zwei verschiedene Einflüsse unterschieden werden: a) die mit ihrem Spiegelbilde nicht deckbare räumliche Konfiguration, und b) die mehr oder weniger große chemische Verschiedenheit der in solch einem räumlichen System angeordneten Elemente oder Radikale. Der Einfluß sub a) bestimmt hauptsächlich die optische Aktivität; derjenige sub b) die mehr oder weniger ausgesprochene Enantiomorphie der Krystallstruktur und infolgedessen auch die Polarität der homologen Richtungen in den entsprechenden Krystallen. Im Falle der »asymmetrischen Atome« ist also offenbar nur eine besonders günstige Bedingung für das Auftreten sämtlicher Erscheinungen der Pasteur'schen »dissymmétrie moléculaire« vorhanden: beide genannten Einflüsse sind in diesem Falle einander superponiert, weil dort, wo der sub b) genannte anwesend ist, auch der sub a) beschriebene wohl immer anwesend sein wird. Wirkt nur der sub a) genannte Einfluß, wie in dem einfachen Fall der Luteo-Kobalti-Salze, dann kann im festen Zustande noch wohl eine enantiomorphe Struktur zum Ausdruck gelangen, aber sie kann auch offenbar vollständig fehlen, oder wenigstens in so schwachem Grade vorhanden sein, daß sie nicht mehr nachzuweisen ist. In unserem Falle ist es wahrscheinlich auch die Konstitution des Anions, welche das Auftreten der Enantiomorphie mit beeinflußt; denn nur jene Kobaltisalze, deren Anione mehrere Sauerstoffatome enthalten, zeigen eine deutliche Enantiomorphie[1]. Die Zukunft muß zeigen, in wie weit dieser Einfluß der O-enthaltenden Radikale ein allgemeiner ist, und wenn so, worauf er tatsächlich beruht.

Jedenfalls ist es klar ersichtlich, daß in dem von Pasteur entdeckten Phänomen die optische Aktivität einerseits, und die Enantiomorphie der

[1] Eine Enantiomorphie wie bei den Nitraten und Perchloraten (Ionen: $(ClO_4)'$ und $(NO_3)'$) wurde auch bei den rhombischen Dithionaten (Ion: $S_2O_6)''$ wahrscheinlich gemacht. Die stark wasserhaltigen Krystalle der Verbindung verwittern aber so schnell, daß keine exakten Messungen daran ausgeführt werden konnten; deshalb fehlt hier die Beschreibung dieser Krystalle.

Krystallformen und die damit verbundenen pyro- und piëzoelektrischen Vorgänge andererseits eine ungleichwertige Rolle spielen.

Eingehendere und erweiterte Untersuchungen in dieser Richtung müssen in Zukunft genauer aufklären, welchen Anteil die besondere Struktur der Moleküle bei dem Auftreten jeder Kategorie von physikalischen Erscheinungen hat.

Groningen (Holland), Juni 1915.

Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Reichs-Universität.

XII. Über die verschiedenen Modifikationen des Carborundums und die Erscheinung der Polytypie.

Von

H. Baumhauer in Freiburg (Schweiz).

Über die Krystalle des Carborundums machte ich schon früher an dieser Stelle (Bd. **50**, S. 33) eine Mitteilung, in welcher ich zeigte, daß dieselben in drei verschiedenen, von mir als »Typen« bezeichneten Modifikationen erscheinen, von denen jede durch eine bestimmte Formenreihe charakterisiert ist, welche aber sämtlich auf das nämliche Axenverhältnis (hexagonal $a : c = 1 : 2,4532$) zu beziehen sind.

Die Krystalle des ersten Typus weisen rein rhomboëdrische Flächenentwicklung auf mit der doppelendigen primären Reihe:

$(0001)\ldots(5.0.\bar{5}.11)$ $(50\bar{5}8)$ $(50\bar{5}5)$ $(50\bar{5}2)$ $(50\bar{5}\bar{1})$ $(50\bar{5}\bar{4})$ $(50\bar{5}\bar{7})$ $(5.0.\bar{5}.\bar{10})$ $(5.0.\bar{5}.\bar{13})\ldots(000\bar{1})$
$(10\bar{1}1)$ $(10\bar{1}\bar{2})$

oder:

(111) . . (722) (611) (500) $(4\bar{1}\bar{1})$ $(3\bar{2}\bar{2})$ $(2\bar{3}\bar{3})$ $(1\bar{4}\bar{4})$ $(0\bar{5}\bar{5})$ $(\bar{1}\bar{6}\bar{6})$ ... $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$
(100) $(0\bar{1}\bar{1})$

Hier fehlt also die Prismenfläche $(10\bar{1}0) = (2\bar{1}1)$, wohl deshalb, weil sie nicht in die Reihe paßt. Die Krystalle des zweiten und dritten Typus lassen in der Anordnung ihrer Flächen nichts erkennen, was der rhomboëdrischen Hemiëdrie oder dem Hemimorphismus nach der Hauptaxe entsprechen würde, sind also anscheinend holoëdrisch mit folgenden primären Reihen:

Typus II: $(20\bar{2}0)$ $(20\bar{2}1)$ $(20\bar{2}2)$ $(20\bar{2}3)$ $(20\bar{2}4)$ $(20\bar{2}5)\ldots(0001)$;
$(10\bar{1}0)$ $(10\bar{1}1)$ $(10\bar{1}2)$

Typus III: $(40\bar{4}0)$ $(40\bar{4}3)$ $(40\bar{4}6)$ $(40\bar{4}9)\ldots(0003)$
$(10\bar{1}0)$ $(20\bar{2}3)$ (0001).

Diesen beiden Typen kommt das Prisma $(10\bar{1}0)$ naturgemäß zu. Außer der Basis ist keine einzige Form allen drei Typen gemeinsam, wohl aber

sind zum Teil zwei Typen durch gemeinsame Flächen verknüpft. So haben Typus I und II gemeinsam $(10\bar{1}1)$ und $(10\bar{1}2)$, II und III gemeinsam $(10\bar{1}0)$ und $(20\bar{2}3)$. Typus I und III zeigen jedoch keine gemeinsamen Flächen, indes besitzt jeder von ihnen Beziehungen zu Typus II und das gleiche Axenverhältnis wie dieser[1]). Bei den von mir damals an nicht zu reichem Material angestellten Messungen beobachtete ich Typus I an fünf, II an acht, III an vier Krystallen, außerdem aber an zwei Krystallen eine Verwachsung von Typus I mit II bei paralleler Basis und gleichgerichteten Nebenaxen. Die Krystalle der verschiedenen Typen erscheinen dicht nebeneinander, auch selbst alle drei zusammen auf demselben Stücke von Carborundum. Ich bemerkte: »An eine wesentliche Verschiedenheit der Krystalle hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung ist nicht wohl zu denken, wie denn auch die Bedingungen der Krystallisation für die verschiedenen Typen offenbar die gleichen sind. Dieser überraschenden Erscheinung wüßte ich kaum etwas ähnliches zur Seite zu stellen«.

Nach den von Becke[2]) auf der einen Basisfläche erhaltenen Ätzfiguren und dem ungleichen Verhalten der beiden Basisflächen selbst beim Ätzen sind die Krystalle des Carborundums wohl als rhomboëdrisch-hemimorph oder ditrigonal-pyramidal zu betrachten. Doch ist aus Becke's Angaben nicht zu ersehen, welchem Typus die von ihm geätzten Krystalle angehörten. Aus seinen Angaben betreffend die beobachteten Flächen ist jedoch zu schließen, daß er nur Krystalle des ersten und zweiten Typus in Händen hatte. Neuerdings von mir in gleicher Weise angestellte Ätzversuche waren allerdings insofern ohne Erfolg, als es mir nicht gelang, deutliche einzelne Ätzfiguren auf der Basis zu erhalten, indes zeigte sich bei allen drei Typen — bei Typus I zwar nicht so deutlich —, daß die eine Basisfläche stärker angegriffen wurde als die andere. Während jene matt wurde, blieb diese, wenn nicht zu lange geätzt war, fast vollkommen glänzend und spiegelnd.

Andererseits ist die erwähnte, von mir konstatierte Verschiedenheit der Formen für die einzelnen Typen durchaus charakteristisch und gesetzmäßig. Sie kann nicht verglichen werden mit der wechselnden Ausbildung gleichartiger Krystalle, welche man als verschiedenen Habitus oder verschiedene Tracht bezeichnet. Übergänge zwischen den einzelnen Typen gibt es nicht. Wenn ein solcher Übergang aufzutreten scheint, so handelt es sich in Wirklichkeit um eine regelmäßige Verwachsung von Individuen verschiedener Typen bei parallelen Achsen, wovon man sich bei genauer Untersuchung überzeugen kann. So beobachtete ich früher und neuerdings (s. unten) solche Verwachsungen von Typus I und II, I und III,

1) Über die Neigungswinkel der oben angeführten verschiedenen Flächen zur Basis s. l. c. S. 36.

2) Diese Zeitschr. **24**, 537.

sowie von Typus II und III, ja vereinzelt auch von allen drei Typen in abwechselnden Schichten. Häufig kann man dabei mit der Lupe deutlich scharfe, horizontal verlaufende Grenzlinien, ähnlich den Zwillingsgrenzen zwischen den, verschiedenen Typen angehörigen Teilen beobachten; manchmal stoßen auch die dort benachbarten verschiedenartigen Flächen unter einspringenden Winkeln zusammen. Die Verwachsungsfläche ist, wie bemerkt, die Basis.

Während aber einerseits die einzelnen Typen vollkommen selbständigen Modifikationen des Carborundums entsprechen, entstehen sie andererseits aus derselben Schmelze und unter anscheinend ganz gleichen Bedingungen; man kann deshalb von ihnen nicht als von eigentlich stabilen und labilen Zuständen reden, soweit wenigstens die einfache Beobachtung ihres Auftretens lehrt.

Da die Krystalle der drei Typen bei oft vortrefflich ausgebildeten und einheitlich spiegelnden Flächen auf ein, soweit erkennbar, gleiches Axenverhältnis zurückzuführen sind, so könnte man daran denken, sie mit den α- und β-Modifikationen gewisser mimetischer Krystalle oder auch des Quarzes zu vergleichen, bei welchen ja auch die Winkel der einen Modifikation mit denen der anderen sehr nahe bis so gut wie vollkommen übereinstimmen, so bei α- und β-Boracit und bei dem aus gewöhnlichem α-Quarz bei 570° entstehenden β-Quarz. Allein bei diesen Körpern beobachtet man deutlich mit Änderung der Temperatur einen Übergang aus der einen in die andere Modifikation, jedoch nicht beide Modifikationen nebeneinander oder gar miteinander verwachsen; andererseits sind die an ihnen auftretenden Flächen beiden Modifikationen eigentümlich, während die drei Modifikationen des Carborundums hinsichtlich der an ihnen erscheinenden Formenreihen charakteristische Unterschiede zeigen. Also auch in dieser Beziehung tritt uns hier ein ganz ungewöhnliches Verhältnis entgegen.

Inwieweit sich die drei Modifikationen außer durch die an ihnen auftretenden primären Reihen und die rhomboëdrische Flächenentwicklung (bei Typus I) einerseits, die scheinbar holoëdrische (bei Typus II und III) andererseits auch physikalisch unterscheiden, wurde noch nicht eingehend untersucht, wäre aber von großem Interesse zu wissen. Frazer fand an den bläulichgrünen und blauen Krystallen holoëdrischen Habitus, rhomboëdrischen bei den gelblichgrünen, welche nach Richards[1]) auch ein höheres spezifisches Gewicht besitzen sollen als die bläulichen. Ich selbst fand wenigstens für gewisse Krystalle des Typus I und II eine Beziehung zu ihrer Farbe, indem sich zeigte, daß die gelben durchscheinenden Krystalle dem Typus I, die dunkelgrünen dem Typus II angehören, während sich wiederum die schwarzen, alle demselben Stücke entnommen, auf alle

1) The journal of the Franklin Institute 1893, **136**, 289.

drei Typen verteilen. Die Krystalle vom Typus III waren sämtlich der letzteren Art. Äußerst dünne Splitter von schwarzen Krystallen der Typen II und III scheinen unter dem Mikroskop beide mit dunkelgrauer oder schwarzblauer Farbe durch. Manche Krystalle von Typus II sind fast farblos bis tiefblau durchsichtig. Wenn diese Verhältnisse nicht zufällig sind — was weiterer Aufklärung bedarf — so könnte man vielleicht annehmen, daß gewisse färbende Beimischungen die an sich farblose Substanz des Carborundums gleichsam in der Art von Lösungsgenossen veranlassen, in Form des einen oder anderen Typus aufzutreten. Damit könnte auch eine geringe Verschiedenheit des spezifischen Gewichtes der verschiedenen Krystalle verbunden sein. Freilich bleibt dabei die häufige Verwachsung zweier oder aller drei Modifikationen in demselben, oft sehr kleinen Krystall schwierig zu erklären.

Da man es hier unzweifelhaft mit verschiedenen Modifikationen derselben Substanz zu tun hat, so ist auch eine Ungleichheit im molekularen oder atomistischen Bau der Krystalle der drei Typen zu erwarten. Derselbe tritt nun in den (von den Herren F. v. Hauer und P. Koller gemachten und in der folgenden Mitteilung besprochenen) Aufnahmen mit Röntgenstrahlen hervor, indem die so erhaltenen Interferenzbilder für jeden der drei Typen eine verschiedene Anordnung der Interferenzpunkte aufweisen.

Hinsichtlich der drei Modifikationen des Carborundums ist also folgendes festgestellt:

1. Alle drei Typen entstehen gleichzeitig aus derselben Schmelze und anscheinend unter den gleichen bzw. so gut wie gleichen Bedingungen;
2. Sie lassen sich in einfachster Weise auf das gleiche Axenverhältnis zurückführen (bei jedesmal besonderer primärer Reihe);
3. Je zwei Typen (I und II, II und III) haben gewisse Flächen gemeinsam, doch gibt es außer der Basis keine Fläche, welche an allen dreien zugleich auftritt;
4. Die Krystalle verschiedener oder auch aller drei Typen verwachsen häufig regelmäßig mit parallelen Axen;
5. Jedem Typus entspricht ein besonderes Röntgen-Interferenzbild, demnach ein besonderer molekularer oder atomistischer Bau.

Über die Krystallklasse, welcher die einzelnen Typen angehören, siehe Schluß dieser Mitteilung.

Die Selbständigkeit der einzelnen Typen und andererseits die auffallenden nahen Beziehungen zwischen denselben geben ihnen eine besondere Stellung unter den Modifikationen eines und desselben Stoffes, welche man als Beispiele von Polymorphismus bezeichnet. Es ist deshalb wohl berechtigt, diesen speziellen und wohl noch einzig dastehenden Fall auch mit einem besonderen Namen zu belegen; als solchen möchte ich die Bezeichnung »Polytypie« vorschlagen, um damit auszudrücken, daß es sich dabei um

verschiedenen krystallographischen und molekularen Bau eines Stoffes, demnach um wesentlich verschiedene Modifikationen handelt, für welche jedoch das Axenverhältnis dasselbe bleibt, so daß scheinbar nur ein verschiedener Habitus der Krystalle vorliegt, während gewisse Flächen an je zwei Typen gemeinsam auftreten bzw. auftreten können.

In letzter Zeit habe ich eine große Zahl von Carborundumkrystallen untersucht und gemessen. Dabei wurde besonders auf die Formenreihe, das Vorhandensein einer Verwachsung und auf Anzeichen geachtet, welche für die Bestimmung der Krystallklasse von Bedeutung sein können. Im folgenden seien einige dieser Krystalle speziell besprochen.

Typus I.

1. Diesen wie auch die beiden folgenden Krystalle entnahm ich einer prächtigen Stufe, welche ich der Direktion des Elektrizitätswerkes Lonza (mit dem Sitz in Basel) verdanke. Die Krystalle sind von schwarzer Farbe. An Kr. 1 ist nur eine Basisfläche ausgebildet. Von ihr aus wurden in vier aufeinander folgenden Zonen die nachstehenden Flächen[1]) beobachtet:

Zone 1: $\frac{5}{8}R$, R, $\frac{5}{2}R$
» 2: $-\frac{5}{7}R$, $-\frac{5}{4}R$, $-5R$; $\frac{5}{2}R$, R, $\frac{5}{8}R$, $\frac{5}{11}R$
» 3: R, $\frac{5}{2}R$; $-5R$, $-\frac{5}{4}R$, $-\frac{5}{7}R$, $-\frac{1}{2}R$, $-\frac{5}{13}R$
» 4: $-\frac{5}{7}R$, $-\frac{5}{4}R$, $-5R$; $\frac{5}{2}R$, R, $\frac{5}{8}R$, $\frac{5}{11}R$.

Die Entwickelung ist also eine vollkommen rhomboëdrische.

2. Auch hier ist nur eine Basisfläche ausgebildet, an welche sich in den sechs Zonen folgende Flächen anschließen:

Zone 1: $\frac{5}{8}R$, R, $\frac{5}{2}R$; $-5R$
» 2: $-\frac{5}{7}R$, $-\frac{5}{4}R$, $-5R$
» 3: $\frac{5}{8}R$, R, $\frac{5}{2}R$; $-5R$, $-\frac{5}{4}R$
» 4: $-\frac{5}{7}R$, $-\frac{5}{4}R$, $-5R$; $\frac{5}{2}R$
» 5: $\frac{5}{8}R$, $\frac{5}{2}R$; $-5R$, $-\frac{5}{4}R$, $-\frac{5}{7}R$
» 6: $-\frac{5}{7}R$, $-5R$; $\frac{5}{2}R$, R, $\frac{5}{8}R$, $\frac{5}{11}R$.

3. Die eine Basisfläche ist viel weniger gut entwickelt als die andere und zum großen Teil matt. An die glänzende schließen sich in vier aufeinander folgenden Zonen an:

Zone 1: $\frac{5}{8}R$, R, $\frac{5}{2}R$; $-5R$, $-\frac{5}{4}R$, $-\frac{5}{7}R$, $-\frac{1}{2}R$, $-\frac{5}{13}R$
» 2: $-\frac{5}{7}R$, $-\frac{5}{4}R$, $-5R$; R, $\frac{5}{8}R$, $\frac{5}{11}R$
» 3: $\frac{5}{8}R$, R, $\frac{5}{2}R$; $-5R$, $-\frac{5}{4}R$, $-\frac{5}{7}R$, $-\frac{1}{2}R$
» 4: $-\frac{5}{7}R$, $-\frac{5}{4}R$, $-5R$; $\frac{5}{2}R$, $\frac{5}{11}R$.

---

1) Im folgenden habe ich es vorgezogen, statt der Bravaisschen und Millerschen Symbole die kürzeren Naumannschen zu verwenden, welche ja auch in einfachster Weise gestatten, rhomboëdrisch und pyramidal angeordnete Flächen auseinander zu halten. Auch habe ich je zwei an der Basis gegenüberliegende Flächenreihen (bzw. Zonenstücke) 1 und 4, 2 und 5, 3 und 6 jedesmal als besondere Zonen aufgeführt, wodurch die Darstellung übersichtlicher wird.

An den obigen drei Krystallen sind die zur gut entwickelten Basisfläche, welche als die obere bezeichnet sei, unter dem Normalwinkel von $85^{0}57\frac{3}{4}'$ geneigten Flächen von $-5R$ deutlich bunt (blau oder grün) angelaufen, während dies bei den unten gelegenen, parallelen Flächen dieser Form (wie überhaupt bei den übrigen Flächen) nicht der Fall ist. Doch zeigen auch zuweilen die oberen Flächen von $\frac{5}{2}R$ (Neigung zu $0R = 81^{0}57\frac{3}{4}'$) teilweise oder ganz eine Anlauffarbe. Diese Erscheinung deutet für die Krystalle des Typus I auf Hemimorphismus nach der Hauptaxe hin. Beim starken Glühen an der Luft laufen alle Flächen dieser Krystalle bunt an, was aber die Bedeutung des geschilderten exzeptionellen Verhaltens gewisser Flächen nicht aufhebt.

Typus II.

4. Dieser Krystall stellt den reinen Typus II dar, wie folgende Reihen zeigen.

Zone 1: $\frac{2}{3}P, P, 2P, \infty P, 2P, P, \frac{2}{3}P, \frac{1}{2}P$
» 2: $\frac{2}{3}P, P, 2P, \infty P, 2P, P, \frac{2}{3}P, \frac{1}{2}P$
» 3: $\frac{2}{3}P, 2P, \infty P, 2P, \frac{2}{3}P, \frac{1}{2}P$.

$\frac{1}{2}P$ tritt in diesen Zonen nur an einem Ende des Krystalles auf, was ich auch sonst an Krystallen dieses Typus beobachtete. Eine Gesetzmäßigkeit liegt hierin jedoch nicht, da diese Form auch häufig an beiden Enden erscheint.

5. Dieser Krystall wurde mit den folgenden 6—10 einem und demselben Stücke entnommen, welches nur Krystalle des Typus II zu bieten scheint. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß von den beiden Basisflächen die eine bunt angelaufen ist, während dies bei der anderen nicht der Fall ist. Im folgenden sind die Flächen bei diesen Krystallen immer so aufgeführt, wie sie von der nicht bunt angelaufenen Basisfläche nach der bunten hin aufeinander folgen. Hier beobachtete ich in einer Zone: $\frac{1}{2}P, \frac{2}{3}P, P, 2P, \infty P, 2P, P, \frac{2}{3}P, \frac{1}{2}P$.

6. Der Habitus weist auf Hemimorphismus hin, indem die Flächen von $\frac{2}{3}P$, welche nach der bunten Basis zu liegen, überwiegend entwickelt sind, während die anderen fehlen. Man beobachtet in

Zone 1: $\infty P, 2P, P, \frac{2}{3}P, \frac{1}{2}P$
» 2: $\infty P, 2P, \frac{2}{3}P, \frac{1}{2}P$
» 3: $\infty P, P, \frac{2}{3}P$.

Die Flächen von ∞P, $2P$, P und $\frac{1}{2}P$ sind sehr schmal, sodaß der Krystall wie eine einfache, abgestumpfte Pyramide erscheint. Auch ein zweiter, sehr kleiner, ähnlich gebildeter Krystall zeigt neben $0P$ vorherrschend $\frac{2}{3}P$ an einem Ende.

7. In einer Zone treten folgende Flächen auf:

$\frac{1}{2}P, \frac{2}{3}P, P, 2P, \infty P, 2P, P, \frac{2}{3}P, \frac{1}{2}P$.

Auch dieser Krystall erhält durch die sehr stark entwickelten, an der Seite der bunten Basis gelegenen Flächen von $\frac{2}{3}P$ einen hemimorphen Habitus. Er ist, wie auch der folgende, besonders interessant dadurch, daß er auf der bunten Basis sehr kleine weiße Flecken zeigt, in welchen winzige, unter dem Mikroskop zu beobachtende gleichseitige Dreiecke mit konkaven Seiten und gerundeten Ecken liegen, in denen selbst man wieder drei schwarze Strahlen oder Spitzen bemerkt, die nach den Ecken des Dreiecks gerichtet sich unter 120° schneiden. Diese eigentümlichen Gebilde sind mit ihren Seiten nach den Umrißlinien der vom Protoprisma begrenzten Basis orientiert und untereinander parallel. Sie können, ähnlich wie die von Becke beobachteten Ätzfiguren, als Beweis dafür angesehen werden, daß der sie tragende Krystall der rhomboëdrisch-hemiëdrischen oder der trigonal-hemiëdrischen Klasse angehört. Da aber die angegebene Verschiedenheit der beiden Basisflächen ebenso wie ihr ungleiches Verhalten gegen Ätzung auf Hemimorphie hindeutet, so wäre in Wirklichkeit für die betreffenden Krystalle, wie für alle Krystalle des Typus II, die ditrigonal-pyramidale Klasse anzunehmen.

8. In einer Zone wurde gemessen: $\frac{2}{3}P$, P, $2P$, ∞P, $2P$, P, $\frac{2}{3}P$, $\frac{1}{2}P$. Die kleinen Dreiecke, welche auch bei diesem Krystall auf der bunt angelaufenen Basisfläche erscheinen, treten hier in zwei um 60° bzw. 180° gegeneinander gedrehten Stellungen auf, was auf eine Zwillingsbildung nach ∞P bezogen werden kann. Indes sind Zwillingsgrenzen auf der betreffenden Basisfläche nicht zu erkennen.

9. und **10.** An diesen beiden Krystallen wurden je in einer Zone beobachtet: $\frac{1}{2}P$, $\frac{2}{3}P$, P, $2P$, ∞P, $2P$, P, $\frac{2}{3}P$, $\frac{1}{2}P$.

11. Der Krystall (von anderer Stufe als die vorigen) besitzt tonnenförmige Gestalt; er zeigt auch die seltene $\frac{2}{5}P$. In einer Zone erscheinen: $\frac{2}{5}P$, $\frac{2}{3}P$, P, $2P$, ∞P, $2P$, P, $\frac{2}{3}P$, $\frac{1}{2}P$, $\frac{2}{5}P$.

Typus III.

12. Dieser und die beiden folgenden Krystalle wurden dem nämlichen Stücke entnommen, wie die in meiner ersten Mitteilung[1]) besprochenen gleicher Art; sie sind von schwarzer Farbe und treten in Gesellschaft von solchen des ersten und zweiten Typus auf. Außer durch ihre Flächen unterscheiden sie sich von letzteren in interessanter Weise dadurch, daß ihre Prismenflächen stets bunt angelaufen sind, was bei den Krystallen vom Typus II nicht der Fall ist. Da die Anlauffarben wohl auf eine oberflächliche chemische Veränderung der Substanz zurückzuführen sind, so deutet dieser Unterschied auf eine verschiedene Angreifbarkeit der Prismenflächen in beiden Fällen, demnach auch auf eine Verschiedenheit des atomistischen Baues hin. Ist man auf diesen Unterschied einmal aufmerksam geworden,

1) l. c. S. 37.

so kann man hier die Krystalle dieser beiden Typen ohne weitere Untersuchung sogleich nebeneinander erkennen. An Krystall 12 treten nacheinander folgende Flächen auf:

$$\tfrac{4}{3}P,\ \infty P,\ \tfrac{4}{3}P,\ \tfrac{2}{3}P,\ 0P,\ \tfrac{2}{3}P,\ \tfrac{4}{3}P,\ \infty P,\ \tfrac{4}{3}P.$$

13. und **14.** Beide Krystalle weisen in einer Zone auf:

$$\tfrac{2}{3}P,\ \tfrac{4}{3}P,\ \infty P,\ \tfrac{4}{3}P,\ \tfrac{2}{3}P,\ \tfrac{4}{9}P.$$

In beiden Fällen beobachtet man also $\tfrac{4}{9}P$ nur an einem Ende der Hauptaxe.

15. Reiner Typus III, nach der Vertikalaxe gestreckt, schwarz mit prächtig stahlblau angelaufenen Prismenflächen, wie bei allen der Stufe Lonza (s. oben) entommenen Krystallen dieses Typus. Aufeinander folgend wurden gefunden:

$$\tfrac{2}{3}P,\ \tfrac{4}{3}P,\ \infty P,\ \tfrac{4}{3}P,\ \tfrac{2}{3}P,\ 0P,\ \tfrac{4}{9}P,\ \tfrac{2}{3}P,\ \tfrac{4}{3}P,\ \infty P,\ \tfrac{2}{3}P.$$

Typus I + II.

16. Verwachsung von vorherrschendem Typus I (mit oft breiten Flächen) mit in Form einer dünnen Schicht parallel der Basis aufliegendem Typus II (mit sehr schmalen Flächen). In fünf aufeinander folgenden Zonen wurden, von derselben Fläche $0P$ ausgehend, bestimmt:

Zone 1: $\tfrac{1}{2}P,\ \tfrac{2}{3}P,$ (Typus II); $-\tfrac{5}{7}R,\ -\tfrac{5}{4}R,\ -5R$
» 2: $\tfrac{1}{2}P,\ \tfrac{2}{3}P;\ \tfrac{5}{8}R,\ R,\ \tfrac{5}{2}R,\ -5R,\ -\tfrac{5}{4}R$
» 3: $\tfrac{2}{3}P,\ P;\ -\tfrac{5}{4}R,\ -5R,\ \tfrac{5}{2}R,\ R$
» 4: $\tfrac{1}{2}P,\ \tfrac{2}{3}P;\ R,\ -5R,\ -\tfrac{5}{4}R$
» 5: $\tfrac{2}{3}P;\ -\tfrac{5}{7}R,\ -\tfrac{5}{4}R,\ -5R,\ \tfrac{5}{2}R$(?).

Die letzte Fläche in Zone 5 ist sehr klein, vielleicht zweifelhaft. $\tfrac{2}{3}P$ und $\tfrac{5}{8}R$ in Zone 2 bilden einen einspringenden Winkel (Neigungen zur Basis 62° 6′ und 60° 32½′). Bei den zu Typus I gehörigen Flächen tritt die rhomboëdrische Anordnung sehr deutlich hervor, doch fehlen in Zone 1 die positiven Rhomboëderflächen.

17. Ziemlich großer Krystall, zeigt Teile von Typus I und Typus II, mehrfach in Schichten abwechselnd, dabei aber Flächen von I in einer Anordnung, welche einer Zwillingsverwachsung nach der Basis entspricht. Ich fand aufeinander folgend in drei Zonen:

Zone 1: $\tfrac{2}{3}P,\ P;\ -\tfrac{5}{4}R,\ -5R;\ \tfrac{2}{3}P,\ P,\ 2P,\ \infty P,\ 2P;\ -\tfrac{5}{7}R$
» 2: $\tfrac{2}{3}P,\ \infty P,\ 2P;\ -5R,\ -\tfrac{5}{4}R,\ -\tfrac{5}{7}R;\ 2P,\ \infty P,\ 2P,\ P,\ \tfrac{2}{3}P;\ \tfrac{5}{8}R,\ \tfrac{5}{11}R$
» 3: $\tfrac{2}{3}P,\ P;\ -\tfrac{5}{4}R,\ -5R;\ \infty P,\ 2P;\ -\tfrac{5}{7}R,\ -\tfrac{1}{2}R.$

Infolge der erwähnten Zwillingsbildung liegen von Typus I

in Zone 1: oben $-\tfrac{5}{4}R,\ -5R$; unten $-\tfrac{5}{7}R$
» » 2: oben keine Flächen; unten $-5R,\ -\tfrac{5}{4}R,\ -\tfrac{5}{7}R$, ferner $\tfrac{5}{8}R,\ \tfrac{5}{11}R$
» » 3: oben $-\tfrac{5}{4}R,\ -5R$; unten $-\tfrac{5}{7}R,\ -\tfrac{1}{2}R.$

In Zone 2 fehlen also oben die Flächen positiver Rhomboëder, während unten diejenigen negativer Rhomboëder und dann nach einer Unterbrechung durch Flächen des Typus II solche positiver Formen erscheinen.

Typus I + III.

18. Von dieser Verwachsung fand ich nur ein Beispiel in einem Krystall, welcher derselben Stufe wie 12—14 entnommen war. Er zeigt vorherrschend deutliche rhomboëdrische Flächenentwicklung gemäß Typus I in vier aufeinander folgenden Zonen, daneben in zwei dieser Zonen Verwachsung mit einem wenig entwickelten Krystall des dritten Typus. Demgemäß wurden folgende Flächen von $0R$ aus gemessen:

Zone 1: $-\frac{5}{7}R$, $-\frac{5}{4}R$, $-5R$; $\frac{5}{2}R$, $\frac{5}{8}R$
» 2: $\frac{1}{4}R$, R; $-5R$, $-\frac{5}{4}R$, $-\frac{5}{7}R$, $-\frac{1}{2}R$; $\frac{2}{3}P$, $\frac{4}{9}P$
» 3: $-\frac{5}{7}R$, $-\frac{5}{4}R$, $-5R$; R; $\frac{4}{3}P$, $\frac{2}{3}P$
» 4: $\frac{5}{11}R$, $\frac{5}{8}R$, R, $\frac{5}{2}R$; $-5R$, $-\frac{5}{4}R$, $-\frac{5}{7}R$, $-\frac{1}{2}R$.

In Zone 2 wurde als sehr schmale Fläche die neue Form $\frac{1}{4}R$ beobachtet, deren Neigung zur Basis sich zu $35^\circ 18\frac{1}{2}'$ berechnet (gefunden $35^\circ 20'$). Diese Form paßt in die primäre Reihe der am Typus I auftretenden Flächen, wobei ihr Symbol $(5.0.\bar{5}.20) = (10.5.5)$ zu schreiben ist.

Typus II + III.

19. Stellt die Verwachsung eines vorherrschenden Krystalls vom Typus III mit einer dünnen aufgelagerten Schicht vom Typus II dar. Bestimmt wurden von letzterer Schicht bzw. von $0P$ derselben aus nacheinander folgende Flächen (diejenigen des Typus II in Klammern):

$$[0P,\ \tfrac{1}{2}P,\ \tfrac{2}{3}P]\,\tfrac{2}{3}P,\ \infty P,\ \tfrac{4}{3}P,\ \tfrac{2}{3}P,\ \tfrac{4}{9}P,\ 0P,\ \tfrac{4}{9}P,\ \tfrac{2}{3}P,\ \tfrac{4}{3}P,\ \infty P,\ \tfrac{4}{3}P.$$

Die erste Fläche $\frac{2}{3}P$ zeigt eine horizontale Trennungslinie, gehört also zum Teil dem Typus II, zum Teil dem Typus III an. Die Flächen ∞P sind, als solche des Typus III, blau angelaufen. Ein anderer Krystall II + III, ebenso wie 19 der Stufe Lonza entnommen, zeigt auf ∞P eine horizontale Teilung in ein glänzend schwarzes und ein prachtvoll stahlblau angelaufenes Feld, woraus ersichtlich, daß das erstere dem Typus II, das zweite dem Typus III angehört. An diesem letzten Krystall fand ich noch in dem zu Typus III gehörigen Teile eine neue Form $\frac{1}{3}P$ als winzige Fläche mit der Neigung zur Basis $43^\circ 20\frac{1}{2}'$ (ber. $43^\circ 21\frac{1}{2}'$). Dieselbe paßt (als $\frac{4}{12}P$) genau in die primäre Reihe des Typus III.

20. Von der am vollkommensten ausgebildeten Basisfläche aus beobachtet man in drei benachbarten Zonen folgende Flächen (Typus II in Klammern):

Zone 1: $[\frac{2}{3}P]$, $\frac{4}{3}P$, $\frac{2}{3}P$
» 2: $[\frac{2}{3}P$, $P]$, $P(?)$, ∞P, $\frac{4}{3}P$, $\frac{2}{3}P$
» 3: $[\frac{2}{3}P$, P, $2P]\,\frac{4}{3}P$, ∞P, $\frac{2}{3}P$.

Eine äußerst zarte horizontale Trennungslinie zieht sich über $\frac{2}{3}P$ (Typus II) in der ersten Zone, trifft dann P in der zweiten und $2P$ in der dritten. In der zweiten Zone stößt dort an P des Typus II ein schmaler Flächenstreifen, dem Typus III angehörend, welcher zur Basis unter $69^\circ 45'$ geneigt ist und deshalb nur angenähert als P betrachtet werden kann, was $70^\circ 33\frac{1}{2}'$ erfordert. Ganz ähnlich stößt in der dritten Zone an $2P$, durch die Trennungslinie davon geschieden, ein schmaler Flächenstreifen, welcher zum Typus III gehört und zur Basis unter $78^\circ 54\frac{1}{2}'$ geneigt ist, aber keiner sonst an diesem Typus auftretenden Fläche entspricht (oben nicht aufgeführt). Es scheint demnach die Verbindung von Krystallen verschiedener Typen hier zur Bildung von Vizinalflächen an den Verbindungsstellen zu führen, für die besondere Symbole zu berechnen wohl nicht angezeigt ist.

Typus I + II + III.

21. Dieser Krystall liefert ein schönes Beispiel der Verwachsung aller drei Typen. In drei aufeinander folgenden Zonen konnten Messungen gemacht werden, welche zur Feststellung nachstehender Flächen von der besonders glänzenden Basis aus führten:

Zone 1.	Zone 2.	Zone 3.
$\frac{2}{3}P$, II	$\frac{1}{2}P$, II	$\frac{1}{2}P$, II
P, II	$\frac{2}{3}P$, II	$\frac{2}{3}P$, II
∞P, II und III	$\frac{4}{3}P$, III	$\frac{4}{3}P$, III
$\frac{4}{3}P$, III	∞P, III	∞P, III
$-\frac{5}{4}R$, I	$\frac{4}{3}P$, III	$\frac{4}{3}P$, III
$-\frac{5}{7}R$, I	R, I	$-\frac{5}{7}R$, I
$\frac{2}{3}P$, III	$\frac{5}{8}R$, I	$\frac{2}{3}P$, III
	$\frac{2}{3}P$, III	$\frac{4}{9}P$, III
	$\frac{4}{9}P$, III	

Interessant ist hier zunächst die Fläche ∞P der ersten Zone. Sie ist durch eine horizontale Trennungslinie in zwei Teile geteilt, von denen der eine, nach P, also hier nach oben gelegene nicht eigenfarbig bunt angelaufen ist, der andere aber, nach $\frac{4}{3}P$ bzw. nach unten gerichtete eine schön rote Anlauffarbe zeigt. Die betreffende Fläche gehört also zum oberen Teil dem Typus II, zum unteren dem Typus III an. Auch in den Zonen 2 und 3 ist die (jedesmal sehr schmale) Prismenfläche rot angelaufen, entsprechend ihrer Zugehörigkeit zu Typus III. Zwischen $\frac{2}{3}P$ und $\frac{4}{3}P$ in Zone 3 oben verläuft eine deutliche Trennungslinie, desgleichen zwischen $\frac{4}{3}P$ und $-\frac{5}{7}R$ unten. Die Verteilung der dem Typus I angehörigen Flächen auf die verschiedenen Zonen ist eine genau rhomboëdrische. Hier folgen also von oben nach unten Teile der Typen II, III, I und III aufeinander.

Was schließlich die Krystallklasse betrifft, welcher die drei Modifikationen zuzuteilen sind, so kommen zu deren Beurteilung die Flächenentwicklung, die Flächenbeschaffenheit, das Verhalten beim Ätzen und das Röntgenogramm in Betracht. Die Flächenentwicklung würde an und für sich bei Typus I für die rhomboëdrisch-hemiëdrische, bei Typus II und III für die hexagonal-holoëdrische Klasse sprechen. Die ungleiche Beschaffenheit der beiden Basisflächen, von denen eine oft viel weniger gut entwickelt ist als die andere, und der ungleiche Widerstand beider gegenüber dem Ätzmittel sprechen hingegen für Hemimorphismus nach der Hauptaxe. Dies stimmt bei Typus I überein mit der Beobachtung, daß zuweilen gewisse Rhomboëderflächen, an einem Ende der Krystalle gelegen, bunt angelaufen sind, während dies bei den parallelen nicht der Fall ist (vgl. Kr. 3), ferner bei Typus II damit, daß oft eine Basisfläche bunt angelaufen ist, die andere nicht (vgl. Kr. 5). Die kleinen Dreiecke, welche auf der bunt angelaufenen Basisfläche gewisser Krystalle vom Typus II auftreten, sprechen andererseits auch bei diesem Typus für trigonale Symmetrie. Das Röntgenogramm für Typus I weist deutlich trigonale Symmetrie auf, dasjenige für Typus II und III hingegen hexagonale, entsprechend der Flächenentwicklung. Bei Typus III könnte die bei gewissen Krystallen gleichmäßig auf allen Prismenflächen erscheinende Anlauffarbe (vgl. Kr. 12 und 15) als auf hexagonale Symmetrie deutend aufgefaßt werden. Faßt man das Gesagte zusammen, so ist man wohl berechtigt, die Typen I und II der trigonal-hemiëdrisch-hemimorphen (ditrigonal-pyramidalen), Typus III hingegen einstweilen noch der hexagonal-hemimorphen (dihexagonal-pyramidalen) Krystallklasse zuzuweisen. Es ist indes nicht ausgeschlossen, daß auch der letztere derselben Klasse wie Typus I und II angehört. Das Auftreten von drei Modifikationen derselben Substanz bei gleichem Axenverhältnis und gleicher Symmetrie neben im Röntgenbild hervortretender deutlicher Verschiedenheit des atomistischen Krystallbaues wäre dann um so merkwürdiger.

XIII. Röntgenogramme von Karborundkrystallen.

Von

F. v. Hauer und **P. Koller** in Freiburg (Schweiz).

(Mit 3 Textfiguren.)

Prof. Baumhauer hat in seiner Arbeit »Über die Krystalle des Karborunds«[1]) drei Typen von Karborundkrystallen unterschieden. Von einer Besprechung dieser Untersuchung kann hier wohl abgesehen werden, da dieselbe in der diesem Aufsatze vorangehenden Arbeit (siehe S. 249) weiter ausgeführt ist. Angeregt durch diese Untersuchungen und verschiedene mündliche Mitteilungen Hrn. Prof. Baumhauer's nahmen wir eine Durchstrahlung dieser drei Typen mit Röntgenstrahlen vor, über deren Ergebnis im folgenden berichtet werden soll.

Über die physikalische Apparatur ist dabei wenig zu sagen. Es wurde in der gewöhnlichen Weise mit Wehneltunterbrecher, großem Klingelfußschen Induktorium, Ventilröhre, anfangs einer Gundelachschen Dauerröhre, später einer Wasserkühlröhre mit Lithiumglasfenster gearbeitet. Die Expositionszeiten bewegten sich zwischen zwei bis vier Stunden bei zwei bis fünf Milliampere. Die verwendeten Platten waren Lumiereplatten (violette Etikette). Die Krystalle wurden teils wie sie waren, teils zu Platten von etwa 0,5 mm geschliffen, senkrecht zur Basis durchstrahlt. Es sind größtenteils kleine (Basis ein oder mehrere Quadratmillimeter groß), nicht gar zu gut ausgebildete Krystalle.

Es seien zunächst die Röntgenogramme der drei Typen nach Pausen der Aufnahmen in den Figuren 1 bis 3 (in ungefähr $\frac{2}{3}$ der wirklichen Größe) wiedergegeben. E bedeutet dabei den Abstand des Krystalls von der Platte. Kleine Dejustierungen sind, wie man sieht, in allen drei Aufnahmen zu bemerken. Die Zugehörigkeit der Krystalle zu den einzelnen Typen wurde durch Messung der Flächen zweier Zonen bestimmt. Die angegebenen Winkel geben die Neigung zur Basis an.

1) Diese Zeitschr. 1912, **50**, 33.

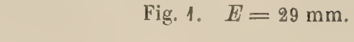
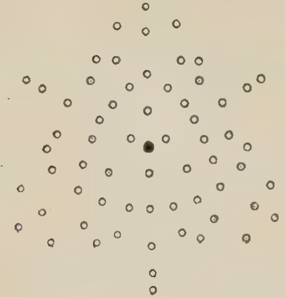


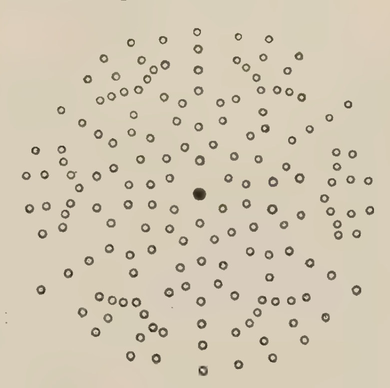
Fig. 1. $E = 29$ mm.



Gemessen

Zone 1.		Zone 2.	
(611)	60° 37′	$(3\bar{2}\bar{2})$	86° 1′
(100)	70 43	$(2\bar{3}\bar{3})$	74 14
$(1\bar{4}\bar{4})$	63 39	$(1\bar{4}\bar{4})$	63 37

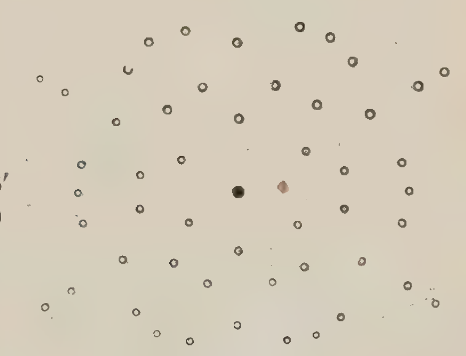
Fig. 2. $E = 37$ mm.



Gemessen

Zone 1.		Zone 2.	
$(10\bar{1}2)$	54° 46′	$(20\bar{2}3)$	62° 7′
$(10\bar{1}1)$	70 33	$(10\bar{1}1)$	70 30
$(20\bar{2}1)$	79 57	$(10\bar{1}0)$	89 55
$(10\bar{1}0)$	89 59	$(20\bar{2}\bar{1})$	79 57
$(20\bar{2}\bar{1})$	80 00	$(10\bar{1}\bar{1})$	70 35
$(10\bar{1}\bar{1})$	70 37	$(20\bar{2}\bar{3})$	62 4
$(20\bar{2}\bar{3})$	62 00		

Fig. 3. $E = 48$ mm.



Gemessen

Zone 1.		Zone 2.	
$(20\bar{2}3)$	62° 13′	$(20\bar{2}3)$	62° 16′
$(40\bar{4}3)$	75 10	$(40\bar{4}3)$	75 10
$(10\bar{1}0)$	89 58	$(10\bar{1}0)$	90 1

Außer diesen Aufnahmen hatten wir zur Kontrolle noch folgende: zwei Aufnahmen desselben Krystalles vom Typus I, die anscheinend durch einen aufgewachsenen Krystall gestört, auch andere, nicht in die Symmetrie passende Punkte zeigen, sonst aber die Fig. 1 bestätigen; eine weitere, zwar punktärmere, aber sonst mit Fig. 2 identische Aufnahme vom Typus II; ferner ein Röntgenogramm des großen von Prof. Baumhauer (l. c. 37) beschriebenen Krystalls, der Flächen von Typus I und II zeigt; bei ihm ist Fig. 1 vorherrschend, und schwach treten auch die stärksten Punkte von Fig. 2 hervor. Endlich eine zweite Aufnahme vom Typus III, die zwar durch Sekundärstrahlung gestört ist, aber in den vorhandenen Punkten Fig. 3 bestätigt. Von einer weiteren Aufnahme des Typus III, die an scheinend infolge einer groben Dejustierung die sechszählige Symmetrie nicht erkennen läßt, müssen wir absehen.

Aus diesen Aufnahmen geht also zunächst hervor, daß jedem der als ein krystallographisch bestimmter Typus erscheinenden Krystalle auch ein bestimmtes, dem Typus eigentümliches Röntgenogramm entspricht. Bekanntlich ist jedem Punkt des Röntgenogramms eine Netzebene des Krystalls zugeordnet, deren Lage sich aus dem Spiegelungsgesetz leicht ermitteln läßt. Wir erhalten die Winkel der verschiedenen, scheinbar reflektierenden Netzebenen mit der Basis, indem wir die Winkel zwischen dem abgebeugten und dem primären Röntgenstrahl halbieren und von 90° abziehen. Das sind dann die gleichen Winkel, die Prof. Baumhauer in seiner Arbeit[1]) angibt; letztere seien hier angeführt:

Typus I.	
(722)	52° 10′
(611)	60 $32\frac{1}{2}$
(100)	$\underline{70\ 33\frac{1}{2}}$
$(4\bar{1}\bar{1})$	$\underline{81\ 57\frac{3}{4}}$
$(3\bar{2}\bar{2})$	$\underline{85\ 57\frac{3}{4}}$
$(2\bar{3}\bar{3})$	$\underline{74\ 13\frac{3}{4}}$
$(1\bar{4}\bar{4})$	63 42
$(0\bar{1}\bar{1})$	54 $46\frac{1}{2}$
$(\bar{1}66)$	47 $27\frac{1}{4}$

Typus II.	
$(20\bar{2}5)$	48° $34\frac{1}{4}$′
$(10\bar{1}2)$	54 $46\frac{1}{2}$
$(20\bar{2}3)$	62 6
$(10\bar{1}1)$	$\underline{70\ 33\frac{1}{2}}$
$(20\bar{2}1)$	$\underline{79\ 59\frac{1}{2}}$
$(10\bar{1}0)$	90 00
$(20\bar{2}\bar{1})$	$\underline{79\ 59\frac{1}{2}}$
$(10\bar{1}\bar{1})$	$\underline{70\ 33\frac{1}{2}}$
$(20\bar{2}\bar{3})$	62 6
$(10\bar{1}\bar{2})$	54 $46\frac{1}{2}$
$(20\bar{2}\bar{5})$	48 $34\frac{1}{4}$

Typus III.	
$(40\bar{4}9)$	51° $32\frac{1}{2}$′
$(20\bar{2}3)$	62 6
$(40\bar{4}3)$	$\underline{75\ 10\frac{1}{4}}$
$(10\bar{1}0)$	90 00
$(40\bar{4}\bar{3})$	$\underline{75\ 10\frac{1}{4}}$
$(20\bar{2}\bar{3})$	$\underline{62\ \ 6}$
$(40\bar{4}\bar{9})$	51 $32\frac{1}{2}$

Die unterstrichenen Winkel gehören zu Ebenen, von denen Punkte im Röntgenogramm zu erwarten sind; die Fläche 90° liegt im Primärstrahl, kann also keinen Punkt liefern; bei den Flächen, die mehr als 25° gegen den Primärstrahl geneigt sind (also Winkel kleiner als 65°), müßte der

1) Diese Zeitschr. **50**, 36.

abgebeugte Strahl einen Winkel von mehr als 50° mit dem Primärstrahl einschließen; es ist also begreiflich, daß diese Flächen auch keine Punkte mehr geben.

Im folgenden sind die aus dem Röntgenogramm berechneten Winkel der Netzebenen der obigen Zonen mitgeteilt:

Typus I.		Typus II.		Typus III.	
$67\frac{1}{2}^{\circ}$		$68\frac{1}{2}^{\circ}$		$68\frac{2}{3}^{\circ}$	
$70\frac{1}{3}$	I. u. II.	$70\frac{1}{3}$	II.	$70\frac{1}{2}$	II.
$75\frac{1}{2}$	III? (hier aber nicht sechszählig).	$72\frac{1}{2}$	s. schwach.	$74\frac{3}{4}$	III.
82	I.	75	III.	82	I? (hier aber sechszählig).
85	I.	80	II.		
80	II.	$85\frac{1}{3}$	I? (hier aber sechszählig).		
74	I.				
$70\frac{1}{3}$	II.				
$68\frac{1}{2}$					

Aus diesen Zahlen ist zunächst zu ersehen, daß alle zu erwartenden Winkel vorhanden sind; ferner, daß auch in diesen wenigen Punkten schon jeder Typus charakterisiert ist. Weiter zeigt sich, wie gewöhnlich, außer den krystallographisch auftretenden Ebenen noch eine Reihe anderer. Auffallend ist dagegen, daß mehr gemeinsame Netzebenen auftreten, als krystallographisch beobachtet werden; insbesondere, daß die Netzebene $70\frac{1}{2}^{\circ}$ allen drei Typen gemeinsam ist. Eine weitere Berechnung der Netzebenen auch der übrigen Punkte wurde nicht durchgeführt, da ja bis jetzt für diese kein Vergleich mit krystallographischen Flächen möglich ist, und andererseits eine Konstruktion des Raumgitters aus einer solchen Aufnahme nicht durchgeführt werden kann.

Es erscheint somit der krystallographische Befund Prof. Baumhauer's, daß wir es in den drei Typen mit ebensovielen verschiedenen Modifikationen des Karborunds zu tun haben, auch durch die Röntgenogramme bestätigt; sie zeigen drei verschiedene, wenn auch in manchen Punkten gleiche Anordnungen.

Herrn Prof. Baumhauer, auf dessen Arbeit diese Untersuchung fußt und der uns in liebenswürdiger Weise sein gesamtes Karborundmaterial zur Verfügung stellte, sowie Herrn Prof. v. Kowalski, in dessen Institut die Arbeit ausgeführt wurde und der sich für diese stets interessierte, sei auch an dieser Stelle ergebenst gedankt.

Mineralog. u. physikal. Institut d. Univers. Freiburg i. d. Schweiz.

XIV. Vom Malachit. Nebst allgemeinen Bemerkungen über Pseudomorphosenbildung.

Von

R. Ed. Liesegang.

(Mit 1 Textfigur.)

Wie kommt es, daß der Malachit das eine Mal in Form vollkommener Pseudomorphosen nach den Krystallen seiner Vorstufen auftritt, während sich das andere Mal die nierige Gestalt zeigt, welche genetisch scheinbar gar nichts mit den Pseudomorphosen zu tun hat?

Es soll gezeigt werden, daß die letztere Ansicht falsch ist. Bei physikalisch-chemischer Betrachtung ist eine Verwandtschaft zwischen den Pseudomorphosen und den Nierenformen vorhanden.

Beim Übergang eines Krystalls von Rotkupfererz unter dem Einfluß der Atmosphärilien in Malachit ist die landläufige Annahme möglich, daß »Molekül für Molekül umgewandelt wird«, und daß die Kupferatome hierbei fast unverändert an ihrem alten Platz bleiben. Denn bei diesem chemischen Vorgang braucht sich keine lösliche Kupferverbindung zwischen die beiden unlöslichen Formen zu schieben. Auch bei der Bildung der echten Patina auf Bronzen ist auf diese Weise eine Pseudomorphose möglich. Ein besonderes Problem bildet natürlich das Platzfinden der neu hinzukommenden Atomgruppen. Zeigt sich keine Anschwellung, so muß man wohl mit einer teilweisen Wegführung des Malachits durch einen Kohlensäureüberschuß rechnen.

Aber auch nach Kupferglanz sind vollkommene Pseudomorphosen vorhanden. Bei dieser Umwandlung rechnet man gewöhnlich damit, daß sich zuerst das Sulfid zu Sulfat oxydiert, daß dieses in basisches Sulfat, und dieses — ev. über Azurit — in Malachit übergeht. Hier lagert sich mit dem Sulfat ein lösliches Salz zwischen die unlöslichen Verbindungen. Die Ortbeständigkeit der Kupferatome braucht also nicht unbedingt gewahrt zu sein.

Zwar hat H. F. Collins[1]) (für Kupferkies) einen anderen Weg angenommen, bei welchem die intermediäre lösliche Phase fehlt: Heißes kohlensäurehaltiges Wasser soll nach folgender Gleichung wirken:

$$2CuFeS_2 + 6H_2O + CO_2 = CuCO_3.Cu(OH)_2 + Fe_2O_3 + 4H_2S + H_2.$$

Jedoch soll die folgende Versuchsanordnung verständlich machen, daß das Auftreten einer löslichen intermediären Zwischenform selbst dann nicht unbedingt zu einer wesentlichen Ortsveränderung der Kupferatome Anlaß geben muß, wenn reichlich Wasser zum Lösen vorhanden ist.

Da es hierbei nur auf das Physikalische ankommt, und nicht auf das Chemische, seien zu dem Versuch Salze gewählt, welche bei der Erzielung dieser Wirkung nicht so außerordentlich langsam aufeinander reagieren, wie der Cuprit und die Atmosphärilien.

Ein Steinsalzwürfel wird in eine verdünnte Silbernitratlösung gelegt, und diese wiederholt umgeschüttelt. Es bildet sich in der Flüssigkeit eine Trübung und dann ein Niederschlag von pulverförmigem Chlorsilber. Nimmt man dagegen eine konzentrierte Silbernitratlösung, d. h. eine solche, welche mehr als 100 g des letzteren auf 100 g Wasser enthält, so bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar. Die Chlorsilberbildung findet in diesem Fall dort statt, wo vorher Chlornatrium war. Die Oberfläche des Würfels wird nach einigen Minuten umgewandelt. Dann folgen langsam die tieferen Stellen. Da sich allmählich der Silbergehalt der Flüssigkeit verbraucht, ist es notwendig, ein Stück festes Silbernitrat als Reserve der Flüssigkeit zuzugeben. Sonst kann es nachträglich doch noch zur Chlorsilberbildung in der Flüssigkeit kommen. Die entstehende Chlorsilbermasse behält vollkommen die Form des Steinsalzwürfels.

Es sind also nur quantitative, nicht qualitative Unterschiede, welche zur Pseudomorphose oder zu einer anders gelagerten Fällung führen. In einer schwachen Silbernitratlösung löst sich Chlornatrium auf und reagiert als Lösung. Zur Pseudomorphosenbildung ist eine Überrumpelung notwendig. D. h. es müssen zu jeder Zeit mehr Moleküle Silbernitrat an der Grenze des Chlornatriums vorhanden sein, als wie in der gleichen Zeit Moleküle des letzteren in Lösung gehen können[2]).

Diese Vorstellungen lassen sich natürlich leicht auch auf andere chemische Reaktionen übertragen. Je weniger löslich der Ausgangsstoff ist,

---

1) H. F. Collins, Min. Mag. 1892, **10**, 17. Ausz. diese Zeitschr. **24**, 203.

2) Man kommt mit außerordentlich viel geringeren Konzentrationen von Silbernitrat aus, wenn man als Lösungsmittel dafür eine Flüssigkeit benutzt, in welcher Chlornatrium unlöslich ist. Als solche wurde Alkohol versucht. Natürlich muß auch hierbei etwas festes Silbernitrat als Reserve zugegeben werden. Die Umwandlung ist jedoch eine sehr viel langsamere als mit der wässrigen Lösung.

desto weniger konzentriert braucht die umwandelnde Lösung zu sein. (Selbst eine Übertragung vom einzelnen Krystall auf die sekundären Umwandlungen ganzer Erzlagerstätten ist möglich.)

Zwischen den beiden extremen Fällen, welche bisher von der Chlorsilberbildung geschildert wurden, liegt noch ein mittlerer, der für das Verständnis der Nierenform des Malachits von Bedeutung ist. Bei Verwendung der verdünnten Silberlösung war die Chlornatriumlösung vom Krystall aus so weit vorgedrungen, daß die Reaktion gar nicht mehr in Berührung mit letzterem stattfand. Deshalb trat ein nicht zusammenhängendes Pulver auf. Bei mittleren Konzentrationen bildet sich dagegen eine zusammenhängende Chlorsilberkruste auf dem Krystall. Dadurch kann es zu einer ziemlich scharfen Umhüllungspseudomorphose kommen. Bei längerer Dauer der Reaktion werden aber die Umrisse unschärfer. Das Chlornatrium löst sich auf, wandert durch die Chlorsilberhaut dem Silbernitrat entgegen, und das Innere des Gebildes wird hohl.

Geht man noch etwas weiter mit der Konzentration der Silbernitratlösung hinunter, so bleibt es noch bei der Membranbildung oberhalb des Krystalls, aber die Formen sind so abgerundet, daß man von einer Pseudomorphose nicht mehr reden kann.

Die Chlorsilberschichten sind im allgemeinen ziemlich durchlässig für Silbernitrat, Chlornatrium und das bei der Reaktion entstehende Natriumnitrat. Deshalb kommt es in dem von ihnen abgeschlossenem Raum gewöhnlich nicht zu jenem Turgor durch Wasseranhäufung, wie bei den osmotischen Versuchen von M. Traube mit Ferrozyankupfer. Entstehen semipermeable Membranen, d. h. solche, welche das Wasser viel leichter durchlassen als das eine oder andere der Salze, so bilden sich ganz andere Formen. Hier interessieren besonders diejenigen der sogenannten Silikatgewächse, d. h. der schlauchförmigen Auswüchse über Kupfernitrat-, Eisenvitriol- und anderen Krystallen, welche in eine Wasserglaslösung (Natriumsilikat) hineingeworfen wurden. Die Membran wird irgendwo gesprengt, die Kupfernitratlösung schießt dort ein Stückchen vor, umhüllt sich sofort wieder mit Kieselsäure und bildet so einen kleinen Schlauch. An der Spitze desselben findet immer wieder, nachdem sich der Turgor etwas gesteigert hat, ein neuer Durchbruch statt, und der Schlauch verlängert sich. Durch solche Vorgänge versuchte ich vor einiger Zeit die Entstehung einiger stalaktiten-ähnlichen Chalzedone verständlich zu machen.

Bei manchen Malachiten muß der gleiche Mechanismus angenommen werden. So sind besonders die Malachite des Urals (Gumeschewsk, Syssersk usw.) röhrenförmig aufgebaut. Die Röhrenform weist darauf hin, daß die lösliche Phase stärker zur Wirksamkeit kam. In Gumeschewsk ist Kupfer-

kies das Ursprungsmaterial für die oft sehr großen Malachitnieren, welche sich in dem darüber liegenden Ton gebildet haben[1]).

Für den konzentrisch schaligen Aufbau der glaskopfartigen und der röhrenförmigen Malachite braucht man keinen wiederholten Wechsel der Zufuhr anzunehmen. Denn gerade beim Zusammentritt eines löslichen Kupfersalzes und eines Alkalikarbonats durch Diffusion tritt besonders leicht eine rhythmische Fällung ein. Sehr schön zeigt sich die Bänderung, wenn man Stücke einer Kieselsäuregallerte, welche etwas Alkali enthält, in die Lösung eines Kupfersalzes legt. Oft ist dabei ein Teil homogen mit dem grünen Niederschlag imprägniert, während an anderen Stellen unvermutet jene nicht ganz regelmäßige konzentrische Schaligkeit auftritt, welche ganz auffallend an die Struktur von Malachiten erinnert. Ein gallertiges Bindemittel ist für das Zustandekommen der Erscheinung nicht durchaus notwendig. Die Gegenwart von kolloiden Verunreinigungen genügt. Gerade die glaskopfähnlichen Malachite erweisen sich aber bei der Analyse niemals als ganz rein. Daß sich auch die Röhren später mit immer weiteren jahresringähnlichen Schalen umgeben und so zusammenwachsen können, hat sich aus den Versuchen mit Wasserglas ergeben.

Selbst bei den letztgenannten Formen ist also die Malachitschicht nicht ganz undurchlässig für die Reagenzien. Bei den eigentlichen Pseudomorphosen kommt man natürlich ohne die Annahme eines Diffusionsvermögens innerhalb der umgewandelten Schicht gar nicht aus. Es ist lehrreich, einen Rückblick zu tun, um zu sehen, welche Vorgeschichte diese Anschauung hat:

Im ersten Band seines großen Pseudomorphosenwerks (S. 372) erörterte Blum »eine höchst merkwürdige Tatsache«. Es ist diejenige, daß durch die zuerst gebildete feste Haut das Material von innen wegzog und von außen eindrang: »Kann hier eine Bewegung der Teilchen durch die feste Rinde geläugnet werden?« Er setzt hinzu: »Diese Vorgänge sind es eben, welche ich früher mit der Endosmose und Exosmose bei organischen Prozessen verglichen habe.« Die Erörterungen über diesen letzten Satz im vierten Nachtrag zu den »Pseudomorphosen« (S. 2) sind ein interessantes geschichtliches Dokument, in welcher Weise man damals (1879) vielfach von den osmotischen Vorgängen überhaupt dachte. F. E. Geinitz hatte nämlich inzwischen in seinen »Studien über Mineral-Pseudomorphosen[2])« darauf mit den Worten Bezug genommen: »Suchte man früher den Akt

---

1) Die Gegenwart des dort auch als Eisenkies vorhandenen Eisens ist vielleicht nicht ohne Bedeutung für die Entstehung der Röhrenform. Bei den Wasserglasversuchen erwiesen sich die Kupfersalze zuweilen als sehr träge. Nach geringfügigem Wachstum können die Gebilde zur Ruhe kommen. Wirft man dann aber ein kleines Stückchen Eisenchlorid darauf, so wird das Kupfer außerordentlich aktiviert. Die Weiterentwicklung geht dann zuweilen fast explosionsartig weiter.

2) E. Geinitz, N. Jahrb. f. Min. 1876.

der Ausfüllung oder Verdrängung einer Pseudomorphose oft ‚durch eine Art von Endosmose und Exosmose' zu erklären, so zeigen uns jetzt die feinen mikroskopischen Spalten und Risse im Mineral und in der umhüllenden Kruste den Weg zu einer naturgemäßeren Erklärung.« Blum bemerkt dazu, daß es ihm »wenigstens nicht eingefallen ist, jenen organischen Prozeß zur Erklärung des unorganischen bei Entstehung von Pseudomorphosen in Anwendung zu bringen«. Er habe ihn nur damit »verglichen«. An einem Beispiel einer Malachit-Pseudomorphose nach Rotkupfererz zeigt er, daß »sich zuerst eine Rinde von Malachit bildete, durch die es möglich wurde, die Form des Rotkupfers zu erhalten, durch die dann aber auch die Flüssigkeit drang, welche den Kern auflöste und durch dieselbe herausführte«. »Darin liegt die Vergleichung mit der Endosmose und Exosmose, zu welcher man bei Betrachtung dieser Pseudomorphose doch unwillkürlich geführt wird. Daß aber die Zu- und Abfuhr, welche hier durch die Malachitrinde stattfand, durch feine Risse und Sprünge vermittelt wurde, versteht sich wohl von selbst; kein Mineralaggregat ist undurchdringbar für Flüssigkeit«.

Diese Risse und Sprünge in der Malachitschicht, mit denen man auch später gewöhnlich operierte, hätte Blum durchaus nicht anzunehmen brauchen. Er hätte ruhig bei seiner ursprünglichen osmotischen Theorie bleiben können. Zweifellos ist allerdings, daß das Gefüge der Pseudomorphose nicht so dicht ist, wie dasjenige der echten Krystalle. Damit soll jedoch nicht bestritten werden, daß in anderen Fällen schon ein äußerst dünnes Häutchen des Reaktionsprodukts den weiteren Fortschritt der Umsetzung praktisch fast vollkommen hindern kann. Das bekannteste derartige Beispiel dürfte der Schutz des metallischen Aluminiums vor weiterer Oxydation durch die dünne Aluminiumoxydschicht sein.

Die Durchlässigkeit der Hülle genügt aber nicht allein. Die umsetzende Substanz muß auch diffusibel sein. Das habe ich selber einmal nicht genügend beachtet, und eine Richtigstellung der Ansicht ist deshalb angebracht.

Bekanntlich kommen besonders häufig Pseudomorphosen von Quarz nach kohlensaurem Kalk vor. Ist man in einem Kontaktgebiet, so kann man an eine Wirkung von Fluorsilizium denken, obgleich auch hierbei die Erklärung eine unvollkommene ist. Dort, wo man sich auf hydatogene Vorstellungen beschränken muß, versagte bisher die chemische Deutung. Denn bei einer Reaktion zwischen Alkalisilikat und Calciumkarbonat gelangt man nach den Feststellungen von Lemberg[1]) und Jordis[2]) zwar zu einem wasserhaltigen Calciumsilikat, jedoch ist diese Zwischenstufe in der Natur

1) Lemberg, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. 1876, **28**, 562.

2) E. Jordis u. Kanter, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1903, **35**, 86.

nicht gefunden worden[1]. Solange man nicht gerade an eine Pseudomorphosenbildung dachte, war es deshalb eine nicht allzu gewagte Arbeitshypothese, daß in der Natur eine Fällung von Kieselsäure durch Calciumkarbonat ähnlich wie bei der folgenden Beobachtung[2] vor sich gehen könne: Ein durch Mischen von Wasserglas und etwas überschüssiger Salzsäure erzeugtes Kieselsäuresol wurde auf ein Stück Aragonit oder Molluskenschalen gegossen. Aus der nächsten Umgebung diffundierte die überschüssige Salzsäure zum Kalk und wurde dort neutralisiert. Dadurch wurde hier das Sol unbeständiger und schied sich als Gel aus. Die Kieselsäure wurde also indirekt durch den kohlensauren Kalk gefällt. Letzterer löste sich dabei auf. Zu einer Umhüllungspseudomorphose kann man dadurch wohl kommen. Auch kann man sich auf diese Weise erklären, weshalb so oft in Melaphyrgeoden Chalzedonzapfen ein weggelöstes Calcitskalenoëder umhüllen. Bezüglich der metasomatischen Pseudomorphosen hat man jedoch die Schwierigkeit, daß die oben verwandte Kieselsäure wegen ihres Solzustandes nicht diffusibel sein sollte. Trotzdem macht ein Zusatz zu der Hypothese dieselbe doch annehmbar. Man braucht dabei nicht einmal zu der Tatsache zurückzugreifen, daß bei sehr langsamer Reaktion das Kieselsäuregel altert und dabei poröser wird. Vielmehr ist die von Zsigmondy und Heyer[3] gemachte Feststellung ausschlaggebend, daß von einer frisch bereiteten Kieselsäurelösung, die eigentlich kolloid sein müßte, größere Mengen durch einen Dialysator gehen, der sonst für Kolloide undurchlässig ist. Welches der Zustand dieser Kieselsäurelösung ist, das ist allerdings noch nicht festgestellt. Sicher ist nur, daß sich diese Fähigkeit beim Stehen der Lösung verliert. Erst dann erweist sich dieselbe auch im Ultramikroskop als kolloid. Man müßte also annehmen, daß bei der Pseudomorphosenbildung in der Natur die Kieselsäurelösung in der Nähe der umzuwandelnden Krystalle oder Organismenreste aus Calciumkarbonat frisch entstanden sei, oder daß der status nascendi aus irgendwelchen Gründen länger angehalten habe.

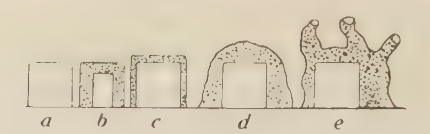
Der Annahme einer gallertigen Vorstufe des Quarzes oder Chalzedons steht in diesen Fällen kaum etwas im Wege.

Zusammenfassung.

Eine schematische Zeichnung veranschauliche, wie sich Pseudomorphosen trotz einer intermediären Zwischenstufe bilden können, und wie sich einige andere Formen von den Pseudomorphosen ableiten lassen.

---

1) W. Clemm, Über die Verkieselung von Kalksteinen. Dissert. Freiburg 1909.
2) R. E. Liesegang, Kolloid-Zeitschr. 1912, **10**, 273.
3) R. Zsigmondy u. R. Heyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1910, **68**, 169.



a Größe des zu den Versuchen benutzten Steinsalzwürfels.

b Dieser Würfel wird in eine konzentrierte wässerige Silbernitratlösung gelegt. Es entsteht eine vollkommene Pseudomorphose von Chlorsilber. (Punktiert gezeichnet.) Bei weiterem Verlauf der Reaktion würde sich auch das Innerste noch umwandeln. Diese Pseudomorphosenbildung ist möglich, weil infolge der hohen Konzentration des Silbernitrats stets mehr Silberionen an der Umwandlungsstelle vorhanden sind, als wie die Chlorionen in der gleichen Zeit in Lösung gehen können.

c Bei einer etwas geringen Konzentration der Silbernitratlösung bildet sich zuerst das Chlorsilber als umhüllende Membran außerhalb des Würfels. Denn hier überwiegen die Chlorionen in der Reaktionszone.

d Beim weiteren Fortschritt des vorigen Versuchs rundet die Chlorsilbermasse sich immer mehr ab. — Bei einer entsprechenden Neubildung von Malachit kommt es leicht zu einer Bänderung der Ablagerung.

e Ist die Membran des neu gebildeten Stoffs weniger durchlässig für die reagierenden Substanzen, so treten durch die treibende Wirkung des osmotischen Drucks ähnliche Schlauchbildungen auf wie bei den Silikatgewächsen.

Die beiden letzteren Formen geben die Grundlage zu einer Erklärung der glaskopfähnlichen und der röhrenförmigen Malachite.

XV. Auszüge.

---

1. S. von Szentpétery (in Klausenburg): **Albitoligoklasgesteine aus dem Túr-Toroczkóer Höhenzuge** (Múzeumi Füzetek. Azerdélyi Nem. Múzeum ásványtárának Értesitöje. 1912, 1, No. 2, 113—171 ungarisch, 191—258 deutsch. Mit zwei Tafeln und zwei Profilen).

Ein großer Teil des Túr-Toroczkóer eruptiven Gebirges (Komitat Torda-Aranyos) besteht aus Albitoligoklasporphyrit; an den Rändern dieser Eruptivmassen und an der noch besser erhaltenen Oberfläche der Lavaergüsse finden sich auch Blasenräume, welche teilweise oder vollständig mit Quarz, Chalcedon, Opal, Seladonit, Ripidolith, Pennin, Heulandit, Calcit, Limonit und sehr selten mit Epidot ausgefüllt sind. Die Blasenräume haben eine Größe von 2—15 mm.

Bei der Eruption der Albitoligoklasporphyrite bildeten sich auch verschiedene Tuffe; in den Mineralientuffen finden sich als Produkte der nachträglichen Krystallisation Feldspat, Quarz, Kaolinit, Sericit, Epidot und untergeordnet Chlorit.

In der Arbeit werden das geologische Vorkommen, die petrographische und chemische Zusammensetzung der Gesteine eingehend beschrieben.

Ref.: K. Zimányi.

2. B. Mauritz (in Budapest): **Foyaitische Gesteine aus dem Mecsek-Gebirge** (Koch — Emlékkönyv. Budapest 1912, 59—65 ungarisch).

Die Arbeit erschien im Gedenkbuch, welches die Schüler des Prof. Ant. Koch aus Anlaß seiner 40jährigen Lehrtätigkeit an der Universität überreichten.

Es wurden zwei eruptive Gesteine vom Mecsekgebirge (Komitat Baranya) eingehend petrographisch und chemisch-analytisch untersucht. Das grünlichgraue Gestein des Somlótetö ist seiner mineralogischen und chemischen Zusammensetzung, so auch seiner Struktur nach ein typischer Phonolith. Aus der Grundmasse sind sehr zahlreiche weiße Feldspattafeln, und wenige samtschwarze Amphibole ausgeschieden. Der Feldspat ist ein Orthoklas-Albit- oder Oligoklas-Albit-Perthit, selten ein reiner Orthoklas. Der Barkevikit-Amphibol ist optisch negativ mit großem Axenwinkel und starkem Pleochroïsmus; $\mathfrak{c}$ = dunkelbraun, $\mathfrak{b}$ = rotbraun, $\mathfrak{a}$ = lichtbraun, $c:\mathfrak{c} = 12^\circ—14^\circ$. Die Grundmasse besteht aus Feldspat, Nephelin und Pyroxen, dieser letztere gehört nach seinem optischen Verhalten zur Diopsid-Ägirinaugit-Reihe. Der Diopsid bildet meistens den Kern des Ägirins, wobei der Übergang entweder ein allmählicher oder die zonale Grenze zwischen Diopsid und Ägirin scharf ist. Das Gestein ist stark zeolithisch umgewandelt, jedoch ist nur der Natrolith mit Sicherheit nachweisbar.

Das Gestein des Kövestető hat lichte Farbe und körnige Struktur; schon mit freiem Auge kann man den ziemlich verwitterten, weißen Feldspat (ebenfalls Perthit) und untergeordnet den dunkelgrünen Pyroxen (Ägirin) gut unterscheiden. Die übrigen Gemengteile sind noch Nephelin und Sodalith, sehr wenig Magnetit und noch seltener Apatit. Als sekundäre Bildung ist auch in diesem Gestein Natrolith und wahrscheinlich auch Analcim vorhanden. Die chemische Analyse führte den Nachweis eines Cl-Gehaltes von 0,44%.

Die Struktur und das Vorhandensein des xenomorphen Sodaliths stellen das Gestein zu den Eläolithsyeniten.

Ref.: K. Zimányi.

3. D. Lovisato (in Cagliari): **Amphibole vom Monte Plebi in der Nähe von Terranova Pausania (Insel Sardinien)** (Rendiconti R. Acad. Lincei Rom 1912 (5ª), **21**, 1. sem. 109—116).

Der Monte Plebi besteht aus Gneiß und Glimmerschiefern, welche mit Schichten, Adern und Linsen von Quarz oder von Quarz und Feldspat mit großen Turmalin- und Rutilkrystallen abwechseln. Die Gesteine sind stark metamorphosiert und bisweilen in Amphibolmassen umgewandelt. Verf. hat Aktinolith und Tremolit gesammelt, welche in der Glimmerschieferzone vorkommen und meist faserige Aggregate bilden. Der Aktinolith kommt auch in nadel- oder stabförmigen Krystallen vor, welche glänzende Flächen in der Zone [001] zeigen: sie sind gewöhnlich gewunden und immer ohne Endflächen. Spez. Gewicht 2,913 bei 29° C., nach Guglielmo Härte 5—6. Die Farbe ist selten hell smaragdgrün, meist geht sie wegen beginnender Zersetzung ins Gelbliche oder ins Schmutzigweißliche. Eine von Herrn Dr. Manis ausgeführte Analyse ergab: SiO_2 56,50, Al_2O_3 0,81, Fe_2O_3 1,15, FeO 6,90, MnO 0,09, CaO 13,00, MgO 19,22, CuO 0,19, NiO 0,15, Na_2O 1,07, K_2O 0,19, H_2O 0,90, Sa. = 100,17.

Asbest in faserigen Massen ist ziemlich häufig, der Amianth dagegen sehr selten.

Ref.: F. Zambonini.

4. F. Zambonini (in Turin): **Krystallform des Alkaloids $C_{18}H_{18}N_2$** (in E. Paterno und C. Maselli, Photosynthese eines Alkaloids aus Acetophenon und Ammoniak) (Ebenda, 239—240).

Krystalle aus Alkohol.

Triklin. $a:b:c = 1,5017:1:1,5993.$

$$\alpha = 91^\circ 21\tfrac{1}{2}', \quad \beta = 106^\circ 14', \quad \gamma = 79^\circ 50\tfrac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$, $p\{101\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $s\{11\bar{1}\}$. Die Krystalle sind mehr oder weniger nach $\{001\}$ tafelförmig und nach a verlängert. In der Zone [010] herrscht häufig $\{100\}$ nach $\{001\}$ vor, und dann sind $\{101\}$ und $\{10\bar{1}\}$ ganz untergeordnet: bisweilen ist aber $\{101\}$ größer entwickelt als $\{100\}$ und $\{\bar{1}01\}$, welche sehr schmal werden können.

	Gemessen:	Berechnet:
$(001):(010) =$	*91° 33′	—
$(001):(100) =$	*73 45	—
$(100):(010) =$	*100 11	—
$(00\bar{1}):(11\bar{1}) =$	*66 40	—
$(010):(11\bar{1}) =$	*41 37	—
$(001):(\bar{1}01) =$	55 54	56° 7′

	Gemessen:	Berechnet:
$(010):(10\bar{1})$ =	97° 40′	97° 33′
$(10\bar{1}):(11\bar{1})$ =	56 2	55 56
$(001):(101)$ =	38 30	38 34
$(010):(0\bar{1}0)$ =	3 0	3 6

Spaltbarkeit nicht vollkommen parallel {010}.

Auf (001) bildet eine Auslöschungsrichtung einen Winkel von 46° mit der Kante [(001) : (010)], in dem ebenen Winkel, welcher von den Kanten [(001 : (010)] und [(001) : (100)] gebildet ist. Im konvergenten Licht sieht man eine optische Axe am Rande des Gesichtsfeldes.

Ref.: F. Zambonini.

5. **E. Quercigh** (in Turin): **Über die Identität des Synchisit mit dem Parisit** (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1912 (5ª), **21**, 1. sem. 581—588).

Auf Grund ihrer Bestimmungen der Brechungsexponenten des Parisit von Muso und von Quincy, welche Werte gaben, die jenen, welche Flink am Synchisit erhalten hatte, ziemlich nahe stehen, haben Palache und Warren auf die wahrscheinliche Identität beider Mineralien hingewiesen. Um die Frage zu lösen, waren neue Versuche erforderlich, weil die Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung und in den Werten der Brechungsexponenten (für ε liegt der Unterschied schon in der zweiten Dezimalstelle) zu bedeutend sind, um ohne weiteres die Identität von Parisit und Synchisit bejahen zu können.

Verf. hat sorgfältig die Brechungsexponenten an einem Prisma von Parisit von Muso und an einem von Synchisit aus Narsarsuk bestimmt, er erhielt folgende Zahlen:

Parisit von Muso.

	λ = 667	λ = 633	λ = 599	λ = 589	λ = 570	λ = 533	λ = 475	λ = 453
ε =	1,7657	1,7679	1,7702	1,7712	1,7730	1,7763	1,7809	1,7882
ω =	1,6679	1,6691	1,6711	1,6717	1,6727	1,6751	1,6785	1,6841
$\varepsilon - \omega$ =	0,0978	0,0988	0,0991	0,0995	0,1003	0,1012	0,1024	0,1041

Synchisit von Narsarsuk.

ε =	1,7633	1,7648	1,7685	1,7690	1,7700	1,7743	1,7790	1,7879
ω =	1,6691	1,6704	1,6728	1,6730	1,6737	1,6778	1,6802	1,6836
$\varepsilon - \omega$ =	0,0942	0,0944	0,0957	0,0960	0,0963	0,0965	0,0988	0,1043

Die Brechungsexponenten beider Mineralien sind nicht identisch, aber jedenfalls sehr nahestehend, weil der größte Unterschied drei Einheiten der dritten Dezimalstelle nicht übersteigt, und daher von derselben Größenordnung ist mit jenem, welcher häufig zwischen den an Krystallen verschiedener Herkunft eines Minerals ausgeführten Bestimmungen besteht. In unserem Falle muß man ferner beachten, daß *Ce*, *La*, *Nd*, *Pr* einander in wechselnden Mengen vertreten, was die beobachteten Unterschiede im Brechungsvermögen erklärt. Parisit und Synchisit zeigen eine bedeutende Anomalie der Dispersion, welche am Synchisit stärker ist als am Parisit, was von dem größeren Didymgehalt des ersteren herrührt. Die Werte, welche Quercigh und Flink am Synchisit erhielten, liegen zwischen jenen, welche Warren am Parisit von Quincy und Verf. selbst an jenem von Muso fanden, was die Identität beider Mineralien außer Zweifel stellt.

Was die bedeutenden Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung (R_2O_3 = 60,96 % P., 51,58 % S.; RO = 10,41 % P., 17,47 % S.) betrifft, so glaubt Verf., daß der von Mauzelius analysierte S. sehr wahrscheinlich zer-

setzt war, wie es aus dem größtenteils schon unter 100° entweichenden Wassergehalt hervorgeht. Verf. hat beobachtet, daß die Synchisitkrystalle an dem freien Ende der c-Axe dunkelbraun und stark glänzend sind, während der zentrale Teil heller gefärbt und viel weniger glänzend und sicherlich etwas umgewandelt ist. Bisweilen treten auch kleine Zonen einer graulichweißen oder grauen, wenig harten Substanz auf, welche einen noch mehr fortgesetzten Umwandlungszustand darstellt. Auch im Inneren der Krystalle hat Verf. eine Zonarstruktur und Partien von sehr verschiedener Frische beobachtet. Unter dem Mikroskop erscheinen die glänzenderen, braunen Teile vollkommen durchsichtig und homogen, während die anderen Teile verschiedene, trübe, bräunliche Umwandlungsprodukte und selbst Calcitteilchen erkennen lassen. Die Analyse der großen Synchisitkrystalle kann daher die wahre Zusammensetzung des ursprünglichen Minerals nicht liefern. Verf. hat 0,1178 g reines, braunes, glänzendes Material isoliert, welches sich unter dem Mikroskop als vollkommen homogen erwies: eine dreistündige Erhitzung auf 180° bedingte keinen Gewichtsverlust, was bewies, daß das von Mauzelius untersuchte Material sicher zersetzt war. Verf. fand ferner R_2O_3 60,95%, CaO 11,96%, diese Zahlen stimmen mit jenen überein, welche die Parisitformel verlangt (60,96% R_2O_3, 10,41% CaO).

Der kleine Unterschied, welcher zwischen den Werten des spez. Gewichtes beider Mineralien, Parisit und Synchisit, besteht, beruht ebenfalls auf der Zersetzung des Synchisit. Um dies zu prüfen, hat Verf. eine vom Ref. mit gutem Erfolg angewandte Methode benutzt. Wenn man in einem langen, mit Acetylentetrabromid gefüllten Rohr zwei Stückchen von zwei Mineralien fallen läßt, welche das gleiche Gewicht und nahezu dieselbe Form besitzen, so wird das Mineral mit größerem spez. Gewichte schneller zu Boden fallen. Nun fallen Stückchen von unzersetztem Parisit und Synchisit gleich schnell abwärts, während der umgewandelte Synchisit mit einer Geschwindigkeit zu Boden fällt, welche $^2/_3$ derjenigen eines gleichen Stückchens von frischem S. beträgt.

Über die Identität von Synchisit und Parisit kann daher kein Zweifel bestehen.

Ref.: F. Zambonini.

6. F. Millosevich (in Florenz): **Zeunerit und andere Mineralien der Insel Montecristo** (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom. 1912 (5ª), **21**, 1.sem. 594—597).

Auf einigen Stufen des turmalinführenden Granitit von Cala Maestra (Insel Montecristo) beobachtete Verf. kleine, grüne, quadratische Täfelchen eines Minerals, welches zur Torbernit-Zeuneritgruppe gehört. Kombination: {001}, {100}; Spaltbarkeit nach {001}, sowie auch nach {100}; starke, negative Doppelbrechung. Pleochroïsmus: ω = grasgrün, ε = hellgrün. Um festzustellen, ob es sich um Torbernit oder Zeunerit handelte, hat Verf. die Hauptbrechungsexponenten des Torbernit von Gummis Lake Mine mit dem Totalrefraktometer, sowie ω am Zeunerit vom Gottesberg, Voigtland und am Mineral von Montecristo nach der Methode von Schroeder van der Kolk bestimmt.

Torbernit	Zeunerit	Mineral von Montecristo
$\omega_{Na} = 1,590$	$\omega_{Na} = 1,627$	$\omega_{Na} = 1,629$
$\varepsilon_{Na} = 1,581$		
$\omega - \varepsilon = 0,009.$		

Es handelt sich also um Zeunerit, d. h. um ein Mineral, welches bisher in Italien noch nicht beobachtet worden war (vgl. Ref. N. 8).

In den Drusen des Granitit von Cala Maestra hat Verf. noch folgende Mineralien beobachtet: Adular in Krystallen mit den Formen $\{110\}$, $\{001\}$, $\{\bar{1}01\}$. Arsenopyrit in körnigen Massen mit stahlgrauer Farbe, häufig in Limonit umgewandelt. Auf dem Erze kommt auch Melanterit vor. Kupferkies und Bornit begleiten den Misspickel in sehr kleinen Mengen. Der Turmalin bildet Konzentrationen; an einer Stufe fand Verf. ziemlich dicke, schwarz glänzende Krystalle mit den Formen $\{10\bar{1}\}$, $\{100\}$, $\{11\bar{1}\}$, $\{2\bar{1}\bar{1}\}$, $\{11\bar{2}\}$; $\{10\bar{1}\}$ und $\{100\}$ herrschen vor. Manchmal ist jede Fläche des Prismas $\{11\bar{2}\}$ durch zwei Flächen eines ditrigonalen Prismas $\{7.6.\bar{1}\bar{3}\}$ ersetzt: $(10\bar{1}):(7.6.\bar{1}\bar{3}) = 27^{\circ}1'$ gemessen, $27^{\circ}29'$ berechnet. Diese für den Turmalin neue Form wird vom Verf. nicht als sicher betrachtet. Ziemlich häufig ist endlich Fluorit in grünlichen Krystallen mit zerfressenen Flächen, welche $\{111\}$, sowie untergeordnet $\{110\}$ zeigen. Andere Krystalle sind weißlich, glanzlos, undurchsichtig.

Ref.: F. Zambonini.

7. L. Maddalena (in Rom, früher in Pavia): **Chemisch-mineralogische Beobachtungen über einige Elbaner Berylle** (Ebenda, 633—639).

Um einen Beitrag zum Studium der Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Brechungsvermögen am Beryll zu liefern, hat Verf. folgende Elbaner Berylle analysiert und ihre Brechungsexponenten bestimmt:

I. Farbloser, wasserheller Beryll.

II. Pfirsichblütroter, durchsichtiger Beryll.

III. Hell himmelblauer, etwas weniger durchsichtiger Beryll.

	I.	II.	III.	
SiO_2	65,09	64,39	63,90	
Al_2O_3	17,21	20,08	18,64	
BeO	13,27	11,40	10,87	
CaO	1,02	1,06	Spuren	
MgO	1,81	0,56	Spuren	
Cs_2O	—	—	Spuren	
K_2O	—	} 0,41 (K_2O + Na_2O)	1,61	(Li-haltig)
Na_2O	—		} 2,28 (Na_2O + Li_2O)	
Li_2O	—	—		
H_2O	1,44	1,27	1,62	
	99,84	99,17	98,92	
Spez. Gewicht	2,689	2,692	2,764	
$\omega =$	1,5768	1,5778	1,5917	Alle mit dem Totalrefraktometer bestimmt.
$\varepsilon =$	1,5717	1,5727	1,5852	
$\omega =$	1,5769	—	1,5916	Mit der Methode der kleinsten Ablenkung bestimmt.
$\varepsilon =$	1,5717	—	1,5850	

Verf. vergleicht seine Resultate mit jenen anderer Forscher und kommt zu dem Schluß, daß es nicht zwei Berylltypen gibt, wie Duparc, Wunder und Sabot geglaubt hatten, sondern vielmehr die alkalihaltigen Berylle eine kontinuierliche Reihe bilden, wie Lacroix und Rengade angenommen haben.

Ref.: F. Zambonini.

8. R. Nasini und **F. Ageno** (in Pisa): **Über die Anwesenheit des Urans in italienischen Gesteinen. Granite der Insel Montecristo und radioaktiver Tuff von Fiuggi** (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1912 (5[a]), **21**, 1. sem. 689—692).

Durch die Veröffentlichung der Arbeit Millosevich's (siehe Ref. Nr. 6) veranlaßt, teilen die Verff. mit, daß sie schon vor einigen Jahren Uran im Granitit von Montecristo gefunden hatten. Sie bemerken auch, daß Uranglimmer, und zwar Torbernit, schon 1875 von G. Roster (Bollettino R. Comitato Geol. d'Italia 1876, S. 317) im Granit von Montecristo erkannt worden war. Die Versuche Roster's waren aber nicht genügend, um festzustellen, ob es sich um Torbernit oder Zeunerit handelte.

Ref.: F. Zambonini.

9. R. Nasini (in Pisa) und **E. Baschieri** (in Ravenna): **Analyse eines Molybdänglanzes aus Calabrien** (Ebenda, 692—696).

Aus der Gegend von Stilo in Calabrien stammt der von den Verff. untersuchte Molybdänglanz, welcher im Quarz, zusammen mit Molybdänocker, vorkommt. Er bildet Blättchen mit den gewöhnlichen Eigenschaften: wenn sie genügend dünn sind, werden sie lauchgrün und durchsichtig. Spez. Gewicht 4,62 bei 15,8° C. Die Verff. haben das chemische Verhalten eingehend untersucht und gefunden, daß das Mineral sich in KOH in der Wärme löst. Es enthält keine Spur des vermutlich neuen Elementes Niponium, welches Masataka Ogawa im japanischen Molybdänglanz fand. Die Analyse ergab: Mo 59,30, S 41,20, Sa. 100,50 (eine weitere Analyse lieferte zu wenig Mo).

Ref.: F. Zambonini.

10. E. Grill (in Florenz): **Krystallform des α- und des β-Parabromazoxybenzols** (in A. Angeli und B. Valori, ebenda 730).

Beide Substanzen wurden von A. Angeli und B. Valori dargestellt. (Ebenda).

$$\alpha\text{-Parabromazoxybenzol} = C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N} = N.C_6H_4Br.$$

Rhombisch: $a:b:c = 0,345:1:?$.

Beobachtete Formen: $\{001\}$, $\{110\}$. Gemessene Winkel: $(110):(1\bar{1}0) = 63^\circ 33'$; $(110):(001) = 90^\circ 0'$.

$$\beta\text{-Parabromazoxybenzol} = C_6H_5.N = \underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_4Br.$$

Rhombisch.

Unter dem Mikroskop maß Verf. $(110):(1\bar{1}0) = 76^\circ 30'$.

Ref.: F. Zambonini.

11. N. Parravano (in Padua) und **P. de Cesaris** (in Rom): **Die Kupfersulfoantimonite** (Ebenda, 798—802).

Durch die thermische Analyse des Systems $Cu_2S.Sb_2S_3$ haben die Verff. festgestellt, daß nur die zwei Verbindungen $CuSbS_2$ und Cu_3SbS_3 aus den

Schmelzmassen der zwei genannten Komponenten entstehen; erstere entspricht dem Chalkostibit, letztere stellt den Hauptbestandteil des Stylotyps dar.

Ref.: F. Zambonini.

12. A. Martelli (in Florenz): **Über die Natur der Pyroxenmassen, welche in Beziehung zu den Eisenerzlagerstätten von Rio und Capo Calamita stehen** (Ebenda, 803—808).

In dem östlichen Teile der Insel Elba finden sich bekanntlich am Kontakt zwischen den Eisenerzen und den Sedimentgesteinen mächtige Massen von radialfaserigem Pyroxen, welche Epidot, Ilvait und wenig Granat, sowie Kalkbänke enthalten, welche die Rückstände der zur Zeit der Bildung der Eisenerzlagerstätten metamorphosierten Kalksteine darstellen.

Der Pyroxen von Torre di Rio ist braungrün, in den Dünnschliffen erscheint er farblos oder gelblich, mit hellgrünen, schwach pleochroïtischen Partien. $c : \mathfrak{c} = 42^\circ$—$50^\circ$ mit dem *Fe*-Gehalt wechselnd. Der Pyroxen ist zum Teil uralitisiert und enthält Epidot, Limonit und Calcit. Eine Analyse ergab die unter I wiedergegebenen Zahlen, welche mit den Zahlen übereinstimmen, die vom Rath am Pyroxen von Campiglia erhielt. Es handelt sich also um einen Manganhaltigen Hedenbergit.

Die Pyroxene vom Capo Calamita sind stark uralitisiert und enthalten zahlreiche Zersetzungsprodukte, wie Limonit, Calcit und Serpentin, sowie auch Metallsalze, welche aus der Umwandlung des Pyrit und des Kupferkieses herrühren, die das Eisenerz begleiten. Der Uralit ist stark pleochroïtisch ($\mathfrak{a}$ = blaß gelblichgrün, $\mathfrak{b}$ = grün, $\mathfrak{c}$ = bläulichgrün): $c : \mathfrak{c} = 10^\circ$.

Eine vom Verf. ausgeführte Analyse ist unter II, eine zweite, welche Herr Studiosus G. Barafani ausführte, unter III wiedergegeben.

	I.	II.	III.
Glühverlust	0,56	0,58	0,64
SiO_2	53,04	61,27	61,68
Al_2O_3	0,33	2,70	3,99
Fe_2O_3	2,23	4,80	6,38
FeO	24,31	15,69	16,33
MnO	7,59	—	Spuren
CaO	11,08	11,01	10,04
MgO	2,11	4,93	2,64
	101,25	100,98	101,70

Das Material der Analysen II und III war umgewandelt und unrein, wie schon aus dem hohen SiO_2-Gehalt hervorgeht.

Ref.: F. Zambonini.

13. G. Sirovich (in Rom): **Über den Markasit von Castelnuovo di Porto** (Ebenda, 352—354).

In der Nähe von Castelnuovo di Porto (Provinz Rom), im Tal des Bächleins Torraccio, hat Verf. ein Markasitvorkommen entdeckt. Der Markasit kommt in nierenförmigen oder selbst stalaktitischen Massen vor. Eine Analyse ergab: *Fe* 46,20, *S* 53,25, *As* 0,32, SiO_2 0,24, Sa. 100,01. In der Nähe des Markasitvorkommens finden sich zahlreiche Brunnen von eisenhaltigen Gewässern und etwas talwärts H_2S-haltige Springquellen; der Markasit entsteht noch jetzt durch

Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf die Eisensalze bei der gewöhnlichen Temperatur der Lokalität.

Ref.: F. Zambonini.

14. A. Rosati (in Rom): **Krystallographische Untersuchung der 3-4-5 Trimethoxy-*o*-Phthalsäure = $C_6H(O.CH_3)_3(COOH)_2$.** Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1912 (5^a), **21**, 2. sem. 358—359).

Dargestellt von G. Bargellini und O. Molina. (Ebenda S. 146).

Krystalle aus Wasser.

Triklin pinakoïdal. $a:b:c = 0,3728:1:0,2994$.

$$\alpha = 77^\circ 4', \quad \beta = 111^\circ 32', \quad \gamma = 134^\circ 40'.$$

Beobachtete Formen: $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{1\bar{1}0\}$, $\{\bar{1}11\}$. Die Krystalle sind nach $\{010\}$ tafelförmig; $\{\bar{1}11\}$ ist sehr untergeordnet und fehlt manchmal. Die Flächen sind krumm und gestreift, so daß die Messungen nur angenähert sind.

	Gemessen:	Berechnet:
$(100):(001)$ =	*72° 23′	—
$(100):(010)$ =	*46 48	—
$(100):(1\bar{1}0)$ =	*51 16	—
$(010):(001)$ =	*87 2	—
$(\bar{1}11):(\bar{1}10)$ =	*64 4	—
$(010):(\bar{1}10)$ =	82 30	81° 56′
$(1\bar{1}0):(001)$ =	68 15	69 10
$(\bar{1}\bar{1}1):(001)$ =	47 27	46 46
$(010):(\bar{1}11)$ =	81 30	80 50

Die Krystalle sind farblos und durchsichtig. Auf (010) bildet eine Auslöschungsrichtung einen Winkel von 30° mit c im stumpfen Winkel β. Im konvergenten Licht sieht man eine wenig deutliche, zweiaxige Interferenzfigur.

Ref.: F. Zambonini.

15. N. Parravano (in Padua): **Beitrag zur chemischen Untersuchung der Pyroxene der Provinz Rom** (Ebenda, 469—471).

Verf. hat den dunkelgrünen Augit aus der Umgebung von Castelnuovo di Porto (I) und einen schwarzen Krystall aus den Sanden des Bächleins Tavolato, nahe bei Rom (II), analysiert und folgende Resultate erhalten:

	I.	II.
SiO_2	53,81	44,53
TiO_2	0,44	0,69
Al_2O_3	10,82	10,29
Fe_2O_3	2,13	2,95
FeO	1,27	9,14
MnO	—	0,04
CaO	22,46	25,22
MgO	7,54	5,78
Na_2O	0,86	—
H_2O (unterhalb 110°)	0,07	—
H_2O (oberhalb 110°)	0,34	0,02
	99,78	99,77

Ref.: F. Zambonini.

16. N. Parravano (in Padua): **Über die chemische Zusammensetzung des Haüyn aus den Albaner Gebirgen** (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1912 (5[a]), **21**, 2. sem. 631—633).

In den letzten Jahren wurden nicht selten im Peperin vom Parco Chigi, nahe bei Ariccia, Auswurfsblöcke gefunden, welche sehr schöne Haüynkrystalle enthalten. Ihre Farbe wechselt vom Farblosen oder Weißlichen bis zum Bläulichgrünen. Die Analyse der letztgenannten Varietät ergab die unter I stehenden Zahlen:

	I.	II.
SiO_2	32,18	32,11
Al_2O_3	37,11	27,21
CaO	10,26	9,96
Na_2O	16,34	16,51
K_2O	0,08	—
SO_3	14,10	14,21
Cl	0,31	—
	100,38	100,00
O aequ. Cl_2	0,07	
	100,31	

Diese Analyse stimmt sehr gut mit der Formel von Brögger und Bäckström, welche die unter II stehenden Zahlen verlangt.

Ref.: F. Zambonini.

17. G. Sirovich (in Rom): **Analyse des Granat vom Tavolato** (Ebenda, 643—645).

Zwei Melanitkrystalle, welche Verf. in den Sanden eines Bächleins in der bekannten Lokalität Tavolato, nahe bei Rom, sammelte, ergaben folgende chemische Zusammensetzung:

	I.	II.
SiO_2	36,74	37,88
TiO_2	1,04	0,96
Al_2O_3	5,23	5,46
Fe_2O_3	21,10	21,13
FeO	2,21	2,17
CaO	31,65	31,02
MgO	0,96	0,84
Na_2O	0,38	0,29
H_2O	0,10	0,08
	99,41	99,83

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut mit den von der Granatformel $\overset{II}{R}_3\overset{III}{R}_2(SiO_4)_3$ verlangten überein.

Ref.: F. Zambonini.

18. A. Rosati (in Rom): **Krystallographische Untersuchung des Natriumsalzes des Iso-Oxytetrazols** = $CHON_4Na + 3H_2O$ (Ebenda, 645 bis 648).

Dargestellt von C. F. Palazzo (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1910 (5[a]), **19**, 1. sem. 218).

Diese Substanz krystallisiert in zwei triklinen Modificationen.

α-Modification.

Triklin pinakoïdal. $a:b:c = 1,2494:1:0,8521$.

$\alpha = 130^\circ 6'$, $\beta = 114^\circ 47'$, $\gamma = 79^\circ 34\frac{1}{2}'$.

Beobachtete Formen: $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{\bar{1}\bar{1}1\}$. Sie kommen immer gleichzeitig vor. Die vorherrschenden Formen sind $\{010\}$, nach welcher die Krystalle etwas tafelförmig sind, $\{100\}$ und $\{001\}$.

	Gemessen:	Berechnet:
$(100):(010)$ =	*82° 37½′	—
$(100):(001)$ =	*66 16½	—
$(001):(010)$ =	*50 28	—
$(\bar{1}\bar{1}1):(\bar{1}00)$ =	*72 29	—
$(\bar{1}\bar{1}1):(0\bar{1}0)$ =	*73 20	—
$(001):(\bar{1}01)$ =	31 44½	31° 39½′
$(010):(\bar{1}01)$ =	52 27½	52 3½
$(\bar{1}00):(\bar{1}01)$ =	81 25	82 3½
$(\bar{1}\bar{1}1):(001)$ =	77 33	77 19½

Farbe hell strohgelb. Auf (010) ist eine Auslöschungsrichtung genau parallel der Vertikalaxe; im konvergenten Licht sieht man eine optische Axe.

β-Modification.

Sie krystallisiert bei schneller Ausscheidung aus konzentrierteren (übersättigten) Lösungen.

Triklin pinakoïdal. $a:b:c = 0,6798:1:1,0834$.

$\alpha = 54^\circ 53'$, $\beta = 124^\circ 32\frac{1}{2}'$, $\gamma = 121^\circ 43'$.

Beobachtete Formen: $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{\bar{1}11\}$. Die Krystalle sind nach $\{010\}$ tafelförmig.

	Gemessen:	Berechnet:
$(100):(010)$ =	*72° 46½′	—
$(100):(001)$ =	*67 39	—
$(001):(010)$ =	*113 18	—
$(\bar{1}11):(\bar{1}00)$ =	*46 38	—
$(\bar{1}11):(010)$ =	*80 37	—
$(\bar{1}11):(001)$ =	90 6	89° 52′

Die Krystalle sind farblos. Auf (010) bildet eine Auslöschungsrichtung einen Winkel von 5° ca. mit [001] im spitzen Winkel β; im konvergenten Licht beobachtet man eine undeutliche, zweiaxige Interferenzfigur.

Ref.: F. Zambonini.

19. L. Magistretti (in Mailand): **Ilmenit aus den Topfsteingruben am Sasso di Chiesa (Val Malenco)** (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1912 (5[a]), **21**, 2. sem. 761—767).

Die sehr schönen Ilmenitkrystalle des genannten Vorkommens sind von pechschwarzer Farbe und metallglänzend; bisweilen zeigen sie oberflächlich eine Oxydhaut. Meist sind sie dicktafelförmig nach $\{0001\}$, manchmal herrscht $\{10\bar{1}1\}$ vor. Sehr selten sind die nach einem Flächenpaar von $\{10\bar{1}1\}$ tafelförmigen Krystalle.

Beobachtete Formen: $c\{0001\}$, $a\{11\bar{2}0\}$, $u\{10\bar{1}4\}$, $\zeta\{20\bar{2}5\}$, $\varphi\{40\bar{4}7\}$, $r\{10\bar{1}1\}$, $\psi\{02\bar{2}7\}$, $e\{01\bar{1}2\}$, $s\{02\bar{2}1\}$, $\pi\{11\bar{2}3\}$, $n\{22\bar{4}3\}$, $\chi'\{8\bar{4}\bar{4}3\}$, $x\{6.4.\bar{1}\bar{0}.5\}$, $k\{3\bar{1}\bar{2}1\}$. φ, ψ, χ', k sind für das Mineral neu. Die vorherrschenden Formen sind c, r, a, e, n, π; bisweilen sind auch ζ, ψ, k, χ' stark entwickelt. Sehr häufig bestehen die großen Krystalle aus zahlreichen Individuen in genau paralleler Stellung, seltener sind Zwillinge mit der trigonalen Axe als Zwillingsaxe. Sehr verbreitet sind Gruppen von zwei Individuen, welche durch eine starke Streifung auf den Basisflächen getrennt sind; sie zeigen einen eigentümlichen, dreieckigen Umriß. Die Basisflächen beider Individuen sind nicht parallel, sondern sie bilden einen kleinen Winkel, welcher bis $50'$ beträgt.

An 12 Krystallen hat Verf. sehr genaue Messungen angestellt: aus $(0001):(10\bar{1}1) = 57^\circ 58' 22''$ (Mittelwert von 29 zwischen $57^\circ 53'$ und $58^\circ 4'$ schwankenden Messungen) folgt $c = 1{,}38446$ und aus $(0001):(02\bar{2}1) = 72^\circ 37' 55''$ (Mittelwert von 12 Messungen, welche zwischen $72^\circ 35'$ und $72^\circ 42'$ schwanken) $c = 1{,}38445$. Als wahrscheinlichsten Wert für c berechnet Verf. 1,384456. Die mit diesem Wert berechneten Winkelwerte stimmen vorzüglich mit den sehr zahlreichen gemessenen überein. Für die neuen Formen gibt Verf. u. a. folgende Messungen:

	Grenze der Messungen:	Z.:	Mittel:	Berechnet:
$(40\bar{4}7):(0001)$	$= 42^\circ 17' - 42^\circ 28$	13	$42^\circ 22\frac{1}{2}'$	$42^\circ 24'$
$(02\bar{2}7):(0001)$	$= 24\ 32 - 24\ 38$	5	24 35	24 33
$(8\bar{4}\bar{4}3):(0001)$	$= 74\ 44 - 75\ 11$	12	74 54	74 52
$(3\bar{1}\bar{2}1):(0001)$	$= 76\ 39 - 76\ 49$	6	$76\ 44\frac{1}{2}$	76 42
$(3\bar{1}\bar{2}1):(2\bar{1}\bar{1}0)$	$= 17\ 3 - 17\ 5$	2	17 4	17 7
$(3\bar{1}\bar{2}1):(10\bar{1}1)$	$= 25\ 29 - 25\ 42$	3	$25\ 38\frac{1}{2}$	25 39
$(\bar{4}8\bar{4}3):(01\bar{1}2)$	$= 43\ 17 - 43\ 26$	2	43 21	43 27

Eine von Dr. A. Moreschi ausgeführte Analyse ergab folgende Zahlen: SiO_2 0,65, TiO_2 47,20, Fe_2O_3 33,50, FeO 15,00, MnO 1,34, Al_2O_3 1,00, MgO 0,90, Sa. = 99,59. Spez. Gewicht 4,55. Verf. bemerkt, daß der Ilmenit vom Malenkertale sich dem Ilmenit aus den Ilmengebirgen und von Kragerö nähert.

Ref.: F. Zambonini.

20. E. Repossi (in Mailand): **Über die Krystallform einiger Benzolderivate** (Rendiconti R. Ist. Lomb. di scienze e lettere 1912 (2[a]), **45**, 242—271).

1. Nitro(1)-Trichlor(3, 4, 5)-Benzol = $C_6H_2.NO_2.Cl.Cl.Cl$.

Schmelzpunkt 72,5°.
Triklin pinakoïdal.

$$a:b:c = 1{,}1855:1:0{,}4420.$$

$$\alpha = 103^\circ 11' 28'', \quad \beta = 91^\circ 22' 41'', \quad \gamma = 77^\circ 31' 43''.$$

Beobachtete Formen: $\{100\}$, $\{010\}$, $\{110\}$, $\{140\}$, $\{2\bar{1}0\}$, $\{1\bar{2}0\}$, $\{001\}$, $\{111\}$, $\{11\bar{1}\}$, $\{2\bar{1}2\}$, $\{221\}$. Die aus Äthylessigsäureester und aus anderen Lösungsmitteln erhaltenen Krystalle sind häufig nach $\{001\}$ tafelförmig, immer mit ziemlich großen Flächen kommen $\{111\}$ und $\{11\bar{1}\}$ vor. Nur einmal wurden $\{140\}$ und $\{221\}$ beobachtet. Die Flächen sind immer eben und glänzend und gestatten gute Messungen.

	Gemessen:	Berechnet:
$(100):(110)$ =	*58° 10′	—
$(010):(110)$ =	*44 16	—
$(010):(\bar{1}20)$ =	20 16	20° 15′
$(100):(2\bar{1}0)$ =	27 44	27 0
$(010):(140)$ =	11 55	11 50
$(110):(111)$ =	*54 28	—
$(111):(001)$ =	*25 2½	—
$(001):(\bar{1}\bar{1}1)$ =	29 27	29 28
$(100):(001)$ =	*91 16½	—
$(110):(221)$ =	38 39	38 50
$(100):(111)$ =	77 56½	77 57
$(100):(11\bar{1})$ =	73 21	73 23
$(010):(\bar{2}1\bar{2})$ =	85 44	85 35
$(2\bar{1}0):(2\bar{1}2)$ =	26 35	26 40
$(2\bar{1}0):(001)$ =	97 11	97 10

Keine deutliche Spaltbarkeit. Farbe sehr hell schwefelgelb. Auf $\{110\}$ bildet eine Auslöschungsrichtung ca. 40° mit $[001]$ in dem Winkel, welchen diese Kante mit $[(110):(111)]$ einschließt.

Spez. Gewicht 1,807, M. G. 226,41, M. V. 125,29.

$\chi = 7{,}4837, \quad \psi = 6{,}3125, \quad \omega = 2{,}7902.$

2. Nitro(1)-Bichlor(3, 4)-Brom(5)-Benzol = $C_6H_2.NO_2.Cl.Cl.Br$.

Schmelzpunkt 82,4°.

Krystalle aus einer Mischung von Alkohol und Äthyläther.

Triklin pinakoïdal.

$$a:b:c = 1{,}1883:1:0{,}4452.$$

$$\alpha = 102^\circ 51' 38'', \quad \beta = 91^\circ 12' 26'', \quad \gamma = 77^\circ 56' 13''.$$

Beobachtete Formen: $\{100\}$, $\{010\}$, $\{110\}$, $\{2\bar{1}0\}$, $\{1\bar{2}0\}$, $\{001\}$, $\{111\}$, $\{11\bar{1}\}$, $\{2\bar{1}1\}$, $\{2\bar{1}2\}$. Die Krystalle sind nur wenig nach c verlängert: in der Zone $[001]$ herrschen $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{010\}$ vor. Ziemlich groß entwickelt sind $\{101\}$, $\{111\}$, $\{11\bar{1}\}$; $\{2\bar{1}2\}$ fehlt häufig. Die Flächen sind immer eben und glänzend.

	Gemessen:	Berechnet:
$(100):(0\bar{1}0)$ =	*77° 54′	—
$(110):(010)$ =	*44 6	—
$(100):(2\bar{1}0)$ =	27 52	27° 52′
$(100):(1\bar{2}0)$ =	57 49	57 37½
$(100):(111)$ =	77 35	77 59
$(100):(001)$ =	*91 31½	—
$(110):(111)$ =	*54 37	—
$(110):(001)$ =	*79 57	—
$(111):(001)$ =	25 15	25 20
$(\bar{1}11):(001)$ =	29 29	29 38
$(001):(2\bar{1}2)$ =	26 40	26 43
$(111):(2\bar{1}2)$ =	34 15	34 18

Keine deutliche Spaltbarkeit. Farbe sehr hell grünlichgelb. Auf $\{110\}$ bildet eine Auslöschungsrichtung einen Winkel von 35° ca. mit $[001]$ im spitzen

Winkel [001]:[(110):(111)]. Auf {100} ist eine optische Axe unter sehr großem Winkel sichtbar.

Spez. Gewicht 2,074, M. G. 270,92, M. V. 130,63.

$\chi = 7,5809, \quad \psi = 6,3796, \quad \omega = 2,8404.$

3. Nitro(1)-Bichlor(3,5)-Brom(4)-Benzol $= C_6H_2.NO_2.Cl.Br.Cl.$
Schmelzpunkt 88°.

α-Modification.

Triklin pinakoïdal.

$$a:b:c = 1,1714:1:0,4355.$$
$$\alpha = 103°6'58'', \quad \beta = 91°10'45'', \quad \gamma = 77°22'25''.$$

Beobachtete Formen: {100}, {010}, {110}, {1$\bar{2}$0}, {111}, {001}. Die aus Äthylessigsäureester, aus einer Mischung von Alkohol und Benzol usw. erhaltenen Krystalle sind gewöhnlich nach {110} tafelförmig und nach [001] etwas verlängert. Oft zeigen sie die einfache Combination {100} {110} {001}; häufig ist {111}, seltener {1$\bar{2}$0}, relativ seltener {010}. In der Zone [001] sind einige Flächen gewölbt.

	Gemessen:	Berechnet:
(100):(001) =	*91°43'	—
(100):(110) =	*57 54	—
(1$\bar{1}$0):(010) =	*44 47	—
(100):(1$\bar{2}$0) =	56 53	56°58'
(110):(111) =	*54 58	—
(110):(001) =	*79 53	—
(111):(001) =	24 47	24 55

Keine Spaltbarkeit. Farbe sehr hell schwefelgelb.

Spez. Gewicht. 2,077, M. G. 270,92, M. V. 130,44.

$\chi = 7,56345, \quad \psi = 6,4565, \quad \omega = 2,8119.$

β-Modification.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0,9227:1:1,0166; \quad \beta = 92°14'1''.$$

Beobachtete Formen: {100}, {010}, {011}, {012}, {001}, {10$\bar{1}$}. Die Krystalle wurden ziemlich leicht und wiederholt aus Essigsäureester, aus Mischungen vom letzteren mit Äthylalkohol und Benzol usw. erhalten. Sie sind entweder prismatisch ausgebildet nach a, oder tafelförmig nach {100}. Gewöhnlich zeigen sie nur die Formen {100}, {011}; {$\bar{1}$01} und {001} kommen ziemlich häufig vor; {012} ist selten. Nur {011} und {100} liefern gute Messungen.

	Gemessen:	Berechnet:
($\bar{1}$00):(001) =	92°12'	92°14'
(100):(10$\bar{1}$) =	*49 0	—
(011):($\bar{1}$00) =	*88 26	—
(001):(011) =	*45 27	—
(001):($\bar{1}$01) =	43 10	43 14
(001):(012) =	28 50	29 23

Vollkommene Spaltbarkeit nach {$\bar{1}$01}. Bei der Laboratoriumstemperatur ist die Substanz merklich plastisch, und mit dem Fingerdruck ist es leicht, Gleitungszwillinge nach {$\bar{1}$01} zu erhalten, während die α-Modification zerbrechlich ist.

Ebene der optischen Axen senkrecht zu {010}, die spitzen Mittellinien sind nahezu senkrecht zu {$\bar{1}$01}. $2E$ groß; die Dispersion $\varrho > v$ ziemlich stark. Deutliche horizontale Dispersion der Mittellinien. Farbe sehr hell schwefelgelb.

Spez. Gewicht 2,079, M. G. 270,92, M. V. 130,31.

$\chi = 4,77998$, $\psi = 5,1805$, $\omega = 5,2665$.

Die monoklinen Krystalle werden nach einer Zeit trübe.

4. Nitro(1)-Bibrom(3,4)-Chlor(5)-Benzol = $C_6H_2.NO_2.Br.Br.Cl$.

Schmelzpunkt 97,2°.

Krystalle aus einer Mischung von Alkohol und Äthyläther usw.

Triklin pinakoïdal.

$$a:b:c = 1,1686:1:0,4291.$$

$$\alpha = 102°53'28''; \quad \beta = 90°40'8''; \quad \gamma = 77°3'35''.$$

Beobachtete Formen: {100}, {010}, {110}, {140}, {2$\bar{1}$0}, {1$\bar{2}$0}, {111}, {2$\bar{1}$2}, {221}. Der Habitus wechselt sehr, meist sind aber die Krystalle tafelförmig nach {001} oder nach {111}. Nicht selten sind {100}, {110}, {010} und {1$\bar{2}$0} stark entwickelt. Nur selten sind die Krystallflächen eben und glänzend.

	Gemessen:	Berechnet:
(100):(110) =	*58° 4′	—
(100):(0$\bar{1}$0) =	76 55	76° 52′
(110):(010) =	*45 4	—
(100):(2$\bar{1}$0) =	27 21	27 11½
(100):(1$\bar{2}$0) =	56 28	56 31
(100):(001) =	*92 21	—
(100):(111) =	79 6	79 4½
(110):(111) =	*55 41½	—
(110):(001) =	80 20	80 21½
(111):(001) =	*24 40	—
(001):($\bar{1}\bar{1}$1) =	28 23	28 10
(001):($\bar{1}\bar{1}$0) =	99 40	99 38½
(001):(2$\bar{1}$2) =	26 28½	26 25
(221):(111) =	15 52	15 11½
(010):(140) =	12 14½	12 2

Keine Spaltbarkeit. Die Farbe ist sehr hell grünlichgelb.

Spez. Gewicht 2,376, M. G. 315,43, M. V. 132,75.

$\chi = 7,6941$, $\psi = 6,5837$, $\omega = 2,8250$.

5. Nitro(1)-Bibrom(3,5)-Chlor(4)-Benzol = $C_6H_2.NO_2.Br.Cl.Br$.

Schmelzpunkt 92°.

Meßbare Krystalle werden vorwiegend aus Lösungen gemischter Lösungsmittel (Alkohol + Essigsäureester; Alkohol + Benzol + Essigsäureester usw.) erhalten.

Triklin pinakoidal.

$$a:b:c = 1,1934:1:0,4514.$$

$$\alpha = 102°10'56'', \quad \beta = 90°59'40'', \quad \gamma = 78°1'21''.$$

Beobachtete Formen: {100}, {010}, {110}, {2$\bar{1}$0}, {1$\bar{2}$0}, {140}, {001}, {302}, {111}, {221}, {$\bar{1}\bar{1}$1}, {$\bar{2}\bar{2}$1}, {2$\bar{1}$2}, {2$\bar{1}$1}. In der Zone [001] herrschen {100}, {110} und {1$\bar{2}$0} vor; gut entwickelt sind auch {111}, {001}, {$\bar{1}$11}.

Häufiger als bei den vorhergehenden Verbindungen sind $\{2\bar{1}2\}$ und $\{2\bar{1}1\}$, äußerst selten ist $\{302\}$. Die Krystalle gestatten nur selten gute Messungen.

	Gemessen:	Berechnet:
$(100):(001)$ =	*91° 38′	—
$(100):(110)$ =	*58 2	—
$(110):(010)$ =	*44 1	—
$(110):(111)$ =	*54 46	—
$(111):(001)$ =	*25 46	—
$(001):(\bar{1}\bar{1}1)$ =	29 46	29° 53′
$(001):(\bar{1}\bar{1}0)$ =	99 36	99 28
$(100):(1\bar{2}0)$ =	57 48	57 42
$(100):(2\bar{1}0)$ =	28 2	28 5
$(010):(140)$ =	11 25	11 30
$(001):(221)$ =	41 31	41 35
$(001):(\bar{2}\bar{2}1)$ =	51 28	51 37
$(100):(302)$ =	62 12	62 20
$(2\bar{1}0):(2\bar{1}1)$ =	50 13	50 15
$(2\bar{1}2):(001)$ =	26 42	26 43
$(2\bar{1}2):(0\bar{1}0)$ =	79 6	79 14

Keine deutliche Spaltbarkeit. Sehr hell grünlichgelbe Farbe.
Spez. Gewicht 2,397, M. G. 315,43, M. V. 131,59.
$\chi = 7{,}5734$, $\psi = 6{,}3461$, $\omega = 2{,}8650$.

6. Nitro(1)-Tribrom(3, 4, 5)-Benzol $= C_6H_2.NO_2.Br.Br.Br$.

Schmelzpunkt 112°.
Triklin pinakoidal.

$$a:b:c = 1{,}1744:1:0{,}4333.$$
$$\alpha = 102^\circ 23' 32'', \quad \beta = 90^\circ 49' 19'', \quad \gamma = 77^\circ 22' 21''.$$

Beobachtete Formen: $\{100\}$, $\{010\}$, $\{110\}$, $\{2\bar{1}0\}$, $\{1\bar{2}0\}$, $\{001\}$, $\{111\}$, $\{\bar{1}\bar{1}1\}$, $\{2\bar{1}2\}$. Die nicht sehr vollkommen ausgebildeten Krystalle werden aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln und deren Mischungen leicht erhalten, meist sind sie nach der Zone [001] prismatisch entwickelt. Die vorherrschenden Formen sind $\{100\}$, $\{110\}$, $\{001\}$.

	Gemessen:	Berechnet:
$(100):(110)$ =	*57° 56′	—
$(100):(0\bar{1}0)$ =	77 13	77° 15′
$(110):(010)$ =	*44 49	—
$(100):(1\bar{2}0)$ =	56 48	56 50
$(100):(001)$ =	*91 58	—
$(110):(111)$ =	*55 38	—
$(111):(001)$ =	*24 57	—
$(001):(\bar{1}\bar{1}1)$ =	28 50	28 46
$(001):(\bar{1}20)$ =	78 31	78 34
$(001):(2\bar{1}2)$ =	26 25	26 29
$(100):(2\bar{1}2)$ =	68 27	68 34

Spuren von Spaltbarkeit nach $\{110\}$. Farbe sehr hellgelb.
Spez. Gewicht 2,645, M. G. 359,84, M. V. 138,37.
$\chi = 7{,}7316$, $\psi = 6{,}5834$, $\omega = 2{,}8527$.

Die sechs oben beschriebenen Verbindungen bilden eine isomorphe Reihe, in welcher die trikline Modification viel leichter zu erhalten ist. Aus einer gemischten Lösung der monoklinen Modification der Verb. 3 und der Verb. 2 hat Verf. trikline Mischkrystalle erhalten.

7. Nitro(1)-Trijod(3,4,5)-Benzol $= C_6H_2.NO_2.J.J.J.$

Schmelzpunkt 167°.
Krystalle aus Chloroform.
Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0,8276:1:0,9646; \quad \beta = 90°5'.$$

Beobachtete Formen: {100}, {001}, {011}, {021}, {$\bar{1}$01}, {$\bar{1}$02}, {$\bar{1}$11}. Die Krystalle sind nach a prismatisch; die vorherrschenden Formen sind {011}, {100} und {$\bar{1}$02}. Die Verlängerungszone ist unregelmäßig ausgebildet und ihre Flächen liefern schlechte Messungen.

	Gemessen:	Berechnet:
(100):(00$\bar{1}$) =	*90° 5'	—
(100):(10$\bar{1}$) =	*40 40	—
(001):($\bar{1}$02) =	30 13	30° 14'
(100):(011) =	89 56	89 57
($\bar{1}$00):($\bar{1}$11) =	50 14½	50 17
(001):(011) =	*43 58	—
(011):(021) =	18 23	18 22
(011):(01$\bar{1}$) =	92 3	92 4

Vollkommene Spaltbarkeit nach {$\bar{1}$02}. Bei Zimmertemperatur sind die Krystalle ein wenig plastisch und liefern leicht Gleitungszwillinge nach {$\bar{1}$02}. Die Farbe ist schwefelgelb. Ebene der optischen Axen parallel {010}; die spitzen Mittellinien sind nahezu senkrecht auf {$\bar{1}$02}. $2E$ ziemlich groß; die Dispersion $\varrho > v$ ist nur angedeutet. Deutlich ist die geneigte Dispersion der Mittellinien.

Diese Verbindung und die β-Modification des Nitro-Bichlor-Brombenzol (1,3,5,4) sind morphologisch isomorph, aber die Kohäsionsverhältnisse sind verschieden, ebenso wie die optische Orientierung.

Spez. Gewicht 3,265, M. G. 500,61, M. V. 133,35.

$\chi = 4,7754, \quad \psi = 5,7699, \quad \omega = 5,5664.$

8. Nitro(1)-Bijod(3,4)-Chlor(5)-Benzol $= C_6H_2.NO_2.J.J.Cl.$

Schmelzpunkt 146° 5'.
Krystalle aus Chloroform.
Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0,9143:1:0,9936; \quad \beta = 92°4'.$$

Beobachtete Formen: {100}, {011}, {001}, {$\bar{1}$01}. Die Krystalle sind nur selten meßbar und nach a prismatisch. {$\bar{1}$01} ist ziemlich selten; {001} wurde nur zweimal beobachtet.

	Gemessen:	Berechnet:
(100):(10$\bar{1}$) =	*43° 34'	—
($\bar{1}$01):(001) =	*48 30	—
($\bar{1}$00):(001) =	92 5	92° 4'
(011):(0$\bar{1}$1) =	*89 36	—
(011):($\bar{1}$01) =	62 18	62 20

Vollkommene Spaltbarkeit nach $\{\bar{1}01\}$. Farbe helle orangegelb. Ebene der optischen Axen senkrecht zu $\{010\}$. Auf $\{\bar{1}01\}$ steht die spitze Mittellinie nahezu senkrecht; $2E$ groß, die Axendispersion ist ziemlich stark.

Diese Verbindung entspricht bezüglich ihrer Spaltbarkeit und optischen Orientierung, sowie der Plastizität, der β-Modification des Nitro-Bichlor-Brombenzol (1, 3, 5, 4) vollständig.

9. Nitro(1)-Bijod(3,5)-Chlor(4)-Benzol = $C_6H_2.NO_2.J.Cl.J.$

Schmelzpunkt 110°.
Krystalle aus Essigsäureester.
Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0{,}8137:1:0{,}9748; \quad \beta = 90^\circ 37' 43''.$$

Beobachtete Formen: $\{100\}$, $\{011\}$, $\{\bar{1}02\}$. Die wenigen meßbaren Krystalle sind nach a prismatisch ausgebildet, und zeigen gewöhnlich nur $\{100\}$ und $\{011\}$. Natürliche Flächen von $\{\bar{1}20\}$ sind selten.

	Gemessen:	Berechnet:
$(100):(011)$ =	*90° 27′	—
$(011):(0\bar{1}1)$ =	*88 32	—
$(\bar{1}00):(\bar{1}02)$ =	*58 37	—

Spaltbarkeit, optische Orientierung und Plastizität wie beim Nitro-Trijodbenzol.

Spez. Gewicht 2,827, M. G. 409,21, M. V. 144,75.

$\chi = 4{,}6156, \quad \psi = 5{,}6723, \quad \omega = 5{,}5293.$

10. Nitro(1)-Bijod(3,4)-Brom(5)-Benzol = $C_6H_2.NO_2.J.J.Br.$

Schmelzpunkt 146° 5′.
Krystalle aus Chloroform.
Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0{,}8184:1:0{,}9350; \quad \beta = 91^\circ 33' 55''.$$

Beobachtete Formen: $\{100\}$, $\{210\}$, $\{001\}$, $\{\bar{1}01\}$. Die Krystalle sind nach a prismatisch, aber fast immer sehr unvollkommen. Die immer auftretenden Formen sind $\{011\}$, $\{100\}$ und $\{210\}$. Nicht selten ist $\{\bar{1}01\}$. Gute Messungen gestatten nur $\{011\}$, $\{210\}$ und $\{\bar{1}01\}$.

	Gemessen:	Berechnet:
$(\bar{1}00):(011)$ =	*88° 52′	—
$(100):(10\bar{1})$ =	*41 52	—
$(011):(0\bar{1}1)$ =	*86 7	—
$(100):(210)$ =	24 22	24° 24′
$(\bar{1}01):(011)$ =	63 54	63 54
$(210):(10\bar{1})$ =	47 5	47 16

Spaltbarkeit, Plastizität und optische Orientierung wie beim Nitro-Bijod-Chlorbenzol (1, 3, 4, 5). Farbe schwefelgelb.

Spez. Gewicht 3,085, M. G. 453,72, M. V. 147,10.

$\chi = 4{,}7239, \quad \psi = 5{,}7719, \quad \omega = 5{,}3970.$

Verf. bemerkt, daß die triklinen Modificationen untereinander sehr übereinstimmend sind, während die monoklinen nur morphologisch eine bedeutende Ähnlichkeit zeigen; die Kohäsionsverhältnisse und die optische Orientierung sind

an ihnen dagegen nicht immer dieselben. Die Verbindungen mit gleicher Spaltbarkeit und optischer Orientierung zeigen auch eine größere Ähnlichkeit in den Winkelwerten.

Ref.: F. Zambonini.

21. E. Artini (in Mailand): **Über die Krystallform einiger Benzolderivate.** 6. Abhandlung (Rendiconti R. Istituto lomb. di scienze e lettere 1912 (2[a]), **45**, 632—644).

1. Nitro(1)-Dichlor(3,5)-Diacetanilid(4) = $C_6H_2.NO_2.Cl.Cl.N(C_2H_3O)_2$.

Schmelzpunkt 142°—143°.
Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1,1361:1:0,8753; \quad \beta = 70^\circ 4'.$$

Beobachtete Formen: {100}, {010}, {001}, {110}, {011}, {$\bar{1}$01}. Die Krystalle sind gewöhnlich nach {100} tafelförmig; die relative Größe von {110} und {011} ist sehr wechselnd.

	Gemessen:	Berechnet:
(100) : (110) =	*46° 53′	—
(001) : (011) =	*39 27	—
(100) : (001) =	*70 4	—
(011) : (01$\bar{1}$) =	101 5	101° 6′
(110) : ($\bar{1}$10) =	86 13½	86 14
($\bar{1}$01) : (001) =	44 21	44 29
(001) : (110) =	76 31	76 31½
(110) : (011) =	49 51	49 56
($\bar{1}$10) : (011) =	73 28	73 30

Unvollkommene und wenig deutliche Spaltbarkeit nach {001}. Ebene der optischen Axen parallel der Symmetrieebene. Auf {100} ist eine optische Axe am Rand des Gesichtsfeldes sichtbar: die andere Axe sieht man sehr wenig schief auf {001}.

Spez. Gewicht 1,565, M. G. 291,06, M. V. 185,98.
$\chi = 6,6320$, $\psi = 5,8377$, $\omega = 5,1098$.

2. Nitro(1)-Chlor(3)-Brom(5)-Diacetanilid(4) = $C_6H_2.NO_2.Cl.Br.N(C_2N_3O)_2$.

Schmelzpunkt 139°.
Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1,1127:1:0,8509; \quad \beta = 70^\circ 36'.$$

Beobachtete Formen: {100}, {010}, {001}, {110}, {011}, {$\bar{1}$01}. Der Habitus der Krystalle wechselt; häufiger sind sie nach {001} tafelförmig oder nach b prismatisch, seltener nach {100} tafelförmig.

	Gemessen:	Berechnet:
(100) : (110) =	*46° 23′	—
(001) : (011) =	*38 45	—
(100) : (001) =	*70 36	—
(011) : (100) =	75 2	74° 59′
(001) : (110) =	76 46	76 45
(001) : ($\bar{1}$01) =	44 6	44 2
(110) : (011) =	50 46	50 49
($\bar{1}$10) : (011) =	74 11	74 4

Unvollkommene Spaltbarkeit nach $\{001\}$. Optische Axenebene $\parallel \{010\}$. Die spitze Mittellinie bildet einen Winkel von 39° mit c im stumpfen Winkel β (Na-Licht). Eine optische Axe ist nahezu senkrecht auf $\{001\}$ sichtbar, die andere sehr schief auf $\{100\}$.

Spez. Gewicht 1,749, M. G. 335,57, M. V. 191,86.

$\chi = 6{,}6641, \quad \psi = 5{,}9893, \quad \omega = 5{,}0963.$

3. Nitro(1)-Dibrom(3,5)-Diacetanilid(4) $= C_6H_2.NO_2.Br.Br.N(C_2H_3O)_2$.

Triklin pinakoïdal.

$$a:b:c = 1{,}0901:1:0{,}8325.$$

$$\alpha = 88^\circ 43' 4''; \quad \beta = 109^\circ 10' 26''; \quad \gamma = 86^\circ 34' 21''.$$

Beobachtete Formen: $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{110\}$, $\{1\bar{1}0\}$, $\{011\}$, $\{0\bar{1}1\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{111\}$. Die Krystalle sind tafelförmig bald nach $\{100\}$, bald nach $\{001\}$; der Habitus ist ausgesprochen pseudomonoklin. Selten sind Kontaktzwillinge nach $\{010\}$; die Basisflächen der zwei Individuen bilden untereinander einen Winkel von nur $0^\circ 20'$.

	Gemessen:	Berechnet:
$(110):(100) =$	$*47^\circ 29'$	—
$(110):(010) =$	$*45\ 42$	—
$(011):(010) =$	$*51\ 40$	—
$(011):(001) =$	$*38\ 10$	—
$(100):(001) =$	$*70\ 52$	—
$(100):(1\bar{1}0) =$	$44\ 13$	$44^\circ 12'$
$(0\bar{1}1):(0\bar{1}0) =$	$51\ 53$	$51\ 52$
$(011):(100) =$	$77\ \ 3$	$77\ \ 8$
$(0\bar{1}1):(100) =$	$73\ \ 5\frac{1}{2}$	$73\ \ 0$
$(110):(001) =$	$76\ 23$	$76\ 17$
$(1\bar{1}0):(001) =$	$77\ 15$	$77\ 17$
$(001):(\bar{1}01) =$	$43\ 43$	$43\ 58$
$(\bar{1}01):(010) =$	$87\ 31$	$87\ 30$
$(001):(111) =$	$39\ 45$	$39\ 36$
$(100):(\underline{\bar{1}00}) =$	$6\ 29$	$6\ 22$
$(\bar{1}01):(\underline{10\bar{1}}) =$	$4\ 39$	$5\ \ 0$

Unvollkommene Spaltbarkeit nach $\{001\}$. Optisch ist die Substanz pseudomonoklin und den vorher beschriebenen ähnlich. Auf $\{100\}$ ist sehr schief eine optische Axe sichtbar, auf $\{001\}$ nahezu senkrecht die andere. Auf $\{100\}$ übersteigt die Auslöschungsschiefe gegen c nicht 2°; auf $\{010\}$ bildet eine Auslöschungrichtung mit c einen Winkel von 40° ca. im stumpfen Winkel β (Na-Licht).

Spez. Gewicht 1,939, M. G. 380,08, M. V. 196,02.

$\chi = 6{,}6700, \quad \psi = 6{,}1188, \quad \omega = 5{,}0941.$

4. Nitro(1)-Chlor(3)-Jod(5)-Diacetanilid(4) $=$
$C_6H_2.NO_2.Cl.J.N(C_2H_3O)_2$.

Schmelzpunkt 113°.

Monoklin (?).

$$a:b:c = 1{,}038\ldots:1:0{,}799\ldots; \quad \beta = 108^\circ 16'.$$

Beobachtete Formen: {100}, {001}, {110}, {011}, {$\bar{1}$01}. Die Krystalle sind sehr unvollkommen, meist zu Büscheln oder in hypoparallelen Gruppen vereinigt, sodaß die Messungen nicht genau sind.

	Gemessen:	Berechnet:
(100) : (110) =	*44° 35′	—
(001) : (011) =	*37 11	—
(100) : (001) =	*71 44	—
($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01) =	64 19	64° 20′
(110) : (001) =	77 5	77 6
(011) : (110) =	52 59	52 59

Unvollkommene Spaltbarkeit nach {001}.

Aus einem Tropfen einer Essigsäurelösung der Substanz erhielt Verf. auf einem Objektträger zahlreiche Kryställchen, welche meist auf {001} saßen: auf dieser Fläche ist eine Axe mit undeutlicher Dispersion nahezu senkrecht sichtbar. Andere Kryställchen sitzen auf {100}; sie löschen sehr genau parallel der c-Axe aus. Im konvergenten Licht sieht man auf {100} eine optische Axe am Rand des Gesichtsfeldes.

Spez. Gewicht 1,913, M. G. 382,46, M. V. 199,93.

$\chi = 6{,}5723, \quad \psi = 6{,}3325, \quad \omega = 5{,}0587.$

5. Nitro(1)-Brom(3)-Jod(5)-Diacetanilid(4) = $C_6H_2.NO_2.Br.J.N(C_2H_3O)_2$.

Schmelzpunkt 134°.

Triklin pinakoïdal.

$$a : b : c = 0{,}9470 : 1 : 0{,}7288.$$

$$\alpha = 96^\circ 0' 45'', \quad \beta = 102^\circ 33' 22'', \quad \gamma = 80^\circ 53' 4''.$$

Beobachtete Formen: {100}, {010}, {001}, {110}, {1$\bar{1}$0}, {0$\bar{1}$1}, {101}, {$\bar{1}$01}, {$\bar{1}\bar{1}$1}. Vorherrschend ist immer {$\bar{1}$01}; schmale Flächen zeigen {100}, {101} und {0$\bar{1}$1}, welche manchmal fehlen.

	Gemessen:	Berechnet:
(010) : (110) =	*51° 25′	—
(0$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$0) =	*42 48	—
(0$\bar{1}$1) : (001) =	*37 11	—
(110) : (001) =	*77 38	—
(010) : (001) =	*85 49	—
(100) : (110) =	46 27½	46° 37′
(100) : (001) =	78 12	78 16
(100) : (101) =	44 50	45 1
(001) : ($\bar{1}$01) =	42 7	42 1
(100) : (0$\bar{1}$1) =	75 41	75 11
($\bar{1}$00) : ($\bar{1}\bar{1}$1) =	67 50	67 43
(010) : ($\bar{1}$01) =	80 44	80 48
(0$\bar{1}$0) : ($\bar{1}\bar{1}$1) =	64 11	64 16
($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) =	63 24	63 23
(001) : ($\bar{1}\bar{1}$1) =	50 41	50 32
(001) : (1$\bar{1}$0) =	84 32	84 40

Ziemlich leichte Spaltbarkeit nach {001}.

Auf $\{001\}$ ist die spitze, negative Mittellinie eines sehr kleinen Winkels der optischen Axen sehr schief sichtbar; die Dispersion ist sehr stark, asymmetrisch. Auf $\{001\}$ bildet eine Auslöschungsrichtung einen Winkel von 20°—21° mit der Kante $[(001):(\bar{1}01)]$ im stumpfen Winkel γ.

Spez. Gewicht 2,112, M. G. 426,97, M. V. 202,16.

$\chi = 6,3722, \quad \psi = 6,7289, \quad \omega = 4,9040.$

6. Nitro(1)-Dijod(3,5)-Diacetanilid(4) $= C_6H_2.NO_2.J.J.N(C_2H_3O)_2$.

Schmelzpunkt 170°—171°.

Triklin pinakoïdal.

$$a:b:c = 0,9682:1:0,7260.$$

$$\alpha = 83^\circ 6' 43'', \quad \beta = 76^\circ 8' 29'', \quad \gamma = 99^\circ 42' 44''.$$

Beobachtete Formen: $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{110\}$, $\{1\bar{1}0\}$, $\{0\bar{1}1\}$, $\{101\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{\bar{1}\bar{1}1\}$. Sehr schöne Krystalle, an welchen $\{\bar{1}01\}$ groß entwickelt ist. Manchmal fehlen $\{101\}$ und $\{\bar{1}\bar{1}1\}$.

	Gemessen:	Berechnet:
$(100):(110)$	$=$ *47° 22′	—
$(010):(110)$	$=$ *50 59	—
$(0\bar{1}0):(0\bar{1}1)$	$=$ *57 37	—
$(001):(0\bar{1}1)$	$=$ *37 9	—
$(001):(100)$	$=$ *77 3	—
$(100):(1\bar{1}0)$	$=$ 39 25	39° 29′
$(010):(001)$	$=$ 85 17	85 14
$(100):(101)$	$=$ 44 46½	44 52
$(\bar{1}00):(\bar{1}01)$	$=$ 61 22	61 25
$(110):(001)$	$=$ 76 18	76 15
$(001):(\bar{1}\bar{1}1)$	$=$ 50 32	50 27
$(001):(1\bar{1}0)$	$=$ 84 11	84 20
$(010):(\bar{1}01)$	$=$ 80 5	80 0
$(0\bar{1}0):(\bar{1}\bar{1}1)$	$=$ 64 25	64 27
$(101):(0\bar{1}0)$	$=$ 88 49	88 54

Vollkommene Spaltbarkeit nach $\{001\}$. Auf $\{001\}$ ist eine optische Axe mit sehr starker Dispersion sehr schief sichtbar. Auf $\{001\}$ bildet eine Auslöschungsrichtung einen Winkel von 12° ca. mit der Kante $[(001):(\bar{1}01)]$ im stumpfen Winkel γ.

Spez. Gewicht 2,290, M. G. 473,86, M. V. 206,93.

$\chi = 6,5437, \quad \psi = 6,7582, \quad \omega = 4,9064.$

Verf. bemerkt, daß die Dichlor- und die Chlorbromverbindung als wirklich isomorph zu betrachten sind, ebenso wie das Bromjod- und das Dijodderivat. Die Dibromverbindung ist symmorph mit dem Dichlor- und dem *Cl-Br*-Derivat. Verf. vergleicht die Analogien und die Differenzen mit jenen, welche zwischen Orthoklas und Albit bestehen. Das *Cl.J*-Derivat ist isomorph mit den beiden anderen *Cl*-haltigen Verbindungen, obwohl sein Axenverhältnis näher dem triklinen Dibromderivat steht. Merkwürdig ist, daß die beschriebenen Substanzen sich im allgemeinen mit zunehmendem Molekulargewicht von der monoklinen Symmetrie entfernen.

Ref.: F. Zambonini.

22. F. Zambonini (in Turin): **Anhang zur vesuvischen Mineralogie** (Atti R. Accad. delle Scienze Fis. e Mat. di Napoli 1912 (2[a]), **15**, Abh. N. 12 S. 1—51). Mit 14 Textfiguren.

In vorliegender Arbeit teilt Verf. die Beobachtungen mit, welche er nach der Veröffentlichung seiner Monographie der vesuvischen Mineralien an neuem Material angestellt hat.

Fluorit. Scacchi und Verf. hatten als einzige Form {111} gefunden. An einigen Krystallen, welche den Baddeleyit (siehe unten) begleiten, hat Verf. die Kombination {111} {100} beobachtet. Der Würfel ist untergeordnet und seine Flächen sind bald treppenförmig ausgebildet, bald eben und regelmäßig.

Chlorocalcit. In dem Hauptwerk hat Verf. gezeigt, daß der Chlorocalcit weder Calciumchlorid noch eine Mischung dieses mit den Alkalichloriden, sondern ein Doppelsalz $KCaCl_3$ ist. Die von Menge (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1911, 77, 197) künstlich dargestellte Verbindung und die von Renner (Zentralbl. f. Min. 1912, S. 106) in der Salzgrube Desdemona gefundenen Krystalle erwiesen sich als optisch anisotrop, während Scacchi den Chlorocalcit als kubisch beschrieben hatte. Der vom Verf. untersuchte Krystall war von rhombischem Habitus: Krystalle, welche in der Sammlung der Universität Palermo aufbewahrt sind, haben den gewöhnlichen, würfelförmigen Habitus, während nach einer vierzähligen Axe verlängerte Krystalle nicht fehlen, welche wie tetragonale Kombinationen {100} {001} aussehen. Einige Kryställchen zeigten auch Flächen von {110}, aber es handelt sich immer um vereinzelte Flächen, und die betreffenden Krystalle besitzen stets rhombischen Habitus, wie es aus den Fig. 1 und 2 hervorgeht, welche zwei Krystalle darstellen, die als rhombische Kombinationen {100} {010} {011} bzw. {001} {110} {100} betrachtet werden können. Die an diesen zwei Krystallen, mittelst einer Äther-Acetonlösung mit Gummi bedeckt, angestellten Messungen ergaben Werte, welche mit jenen des kubischen Krystallsystems vollkommen übereinstimmen, sodaß die krystallographischen Konstanten des Chlorocalcit nur unbedeutend von jenen der kubischen Krystalle differieren können. Spaltungsblättchen zeigen unter dem Mikroskop keine homogene Struktur: man sieht Partien mit schwacher und andere mit stärkerer Doppelbrechung: manchmal, besonders am Rand der Krystalle, kommen nahezu isotrope Teile vor. Eine vollständige Auslöschung der Blättchen ist in keiner Stellung zu erhalten und die schwächer doppeltbrechenden Teile zeigen undulöse und unvollkommene Auslöschung. Nie wurde Auslöschung parallel zu den Kanten des Pseudowürfels beobachtet. Die Krystalle der Sammlung in Palermo unterscheiden sich von den früher untersuchten durch ihre weißliche Farbe und Undurchsichtigkeit. Sie sind auch viel kleiner (sie übersteigen nicht 3 mm).

Fig. 1.

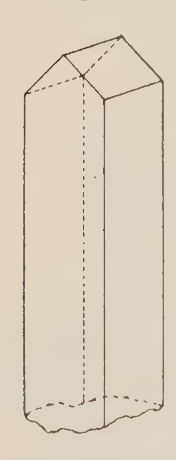


Fig. 2.



An zwei Krystallen, welche mit dem von ihm analysierten identisch waren, hat Verf. gefunden, daß die drei zueinander senkrechten Spaltungsebenen nicht

gleichwertig sind: eine unter ihnen ist merklich vollkommener als die zwei anderen. Wenn man das Mineral zwischen zwei Objektgläsern zerbricht und die Stückchen u. d. M. untersucht, so ist es ziemlich leicht, Stückchen zu finden, welche sich wie eine isotrope Substanz verhalten. Die dickeren Spaltungsblättchen bestehen aus einem inneren, ausgedehnten Kern mit anscheinend homogener Struktur, welche parallel den Kanten des Pseudowürfels auslöscht, während der Rand eine sehr feine, polysynthetische Struktur besitzt, welche jener des vesuvischen Leucit von 1855 ähnlich ist (siehe Hauswaldt, Interferenzerscheinungen usw. Neue Folge, Taf. 49 Fig. 2). Die Berührungslinien der polysynthetischen Lamellen sind immer den Würfelkanten parallel. Die Homogenität des Kerns der Blättchen ist nur eine scheinbare: bei starker Vergrößerung tritt seine polysynthetische Struktur sofort hervor.

Im konvergenten Licht ist es leicht festzustellen, daß der Chlorocalcit zweiaxig ist: die Ebene der optischen Axen scheint einer Fläche des Pseudowürfels parallel zu sein. Die Hygroskopizität des Minerals, sowie seine Spärlichkeit hat weitere Beobachtungen verhindert, aus dem Gesagten geht aber hervor, daß der Chlorocalcit als ein ausgesprochen pseudokubisches, wahrscheinlich rhombisches Mineral zu betrachten ist.

Brookit. Der von H. J. L. Vogt (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1895, 3, 483) unter den pneumatolytischen vesuvischen Mineralien aufgezählte Brookit wurde bis jetzt weder am Vesuv, noch am Monte Somma beobachtet. Wahrscheinlich liegt hier eine Verwechslung mit dem von Krenner beschriebenen Pseudobrookit vor.

Baddeleyit. Dieses Mineral, welches bisher nie in vulkanischen Auswürflingen gefunden worden war, hat Verf. in einem Sanidinit vom Monte Somma entdeckt, was um so merkwürdiger ist, weil das Vorkommen des Baddeleyit auf kieselsäurearme Magmen beschränkt zu sein schien.

Der baddeleyitführende Sanidinit besteht aus sehr reichlichem Sanidin, Nephelin, Amphibol, Biotit, Fluorit, Orthit und ist besonders reich an Magnetit und an Zirkon; letzterer ist nicht, wie es gewöhnlich am Monte Somma der Fall ist, bläulich, sondern fast immer hellgrün oder grünlichgelb. Die häufigen Drusen haben ihre Wände durch sehr schöne Krystalle der genannten Mineralien, sowie Baddeleyit und Pyrrhit, bekleidet.

Der Baddeleyit kommt in tafelförmigen, isolierten oder zu Büscheln vereinigten Kryställchen vor, welche gewöhnlich auf den Sanidinkrystallen (fast ausschließlich auf den {010}-Flächen), seltener auf jenen von Magnetit sitzen.

Die Baddeleyitkryställchen sind immer nach $\underline{c}$ verlängert (in dieser Richtung können sie ganz ausnahmsweise selbst 3 mm erreichen) und immer nach {100} sehr stark tafelförmig.

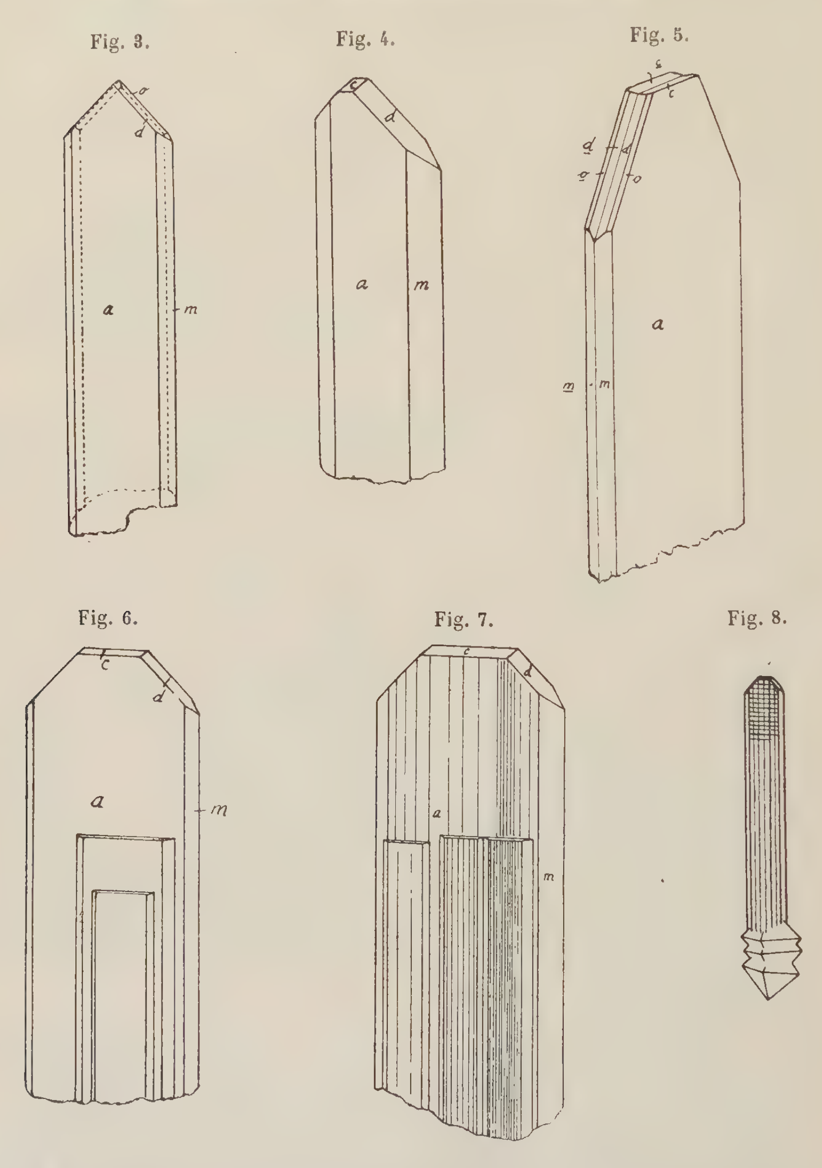
Beobachtete Formen:

a	*c*	*m*	*r*	*d*	***o*	
{100}	{001}	{110}	{$\bar{1}$01}	{021}	{$\bar{2}$21}	Aufstellung Hussak's
{100}	{001}	{110}	{$\bar{1}$02}	{011}	{$\bar{1}$11}	» Groth's

Immer anwesend sind *a*, *m* und *c* oder *d*, sehr selten fehlt *c*, häufiger *d*. Die neue Form *o* kommt sehr häufig vor. Die Fig. 3—7 stellen die wichtigsten Krystalle dar.

Sehr oft sind die Krystalle Zwillinge; Zwillingsaxe ist die Normale zu (100). Nicht selten kommt auf eine {100}-Fläche eines solchen Zwillings ein kleinerer Zwilling nach demselben Gesetze vor: die {100}-Flächen der zwei Zwillinge

bilden Winkel von 91° 30′ und 88° 30′ etwa. Die beiden Krystalle sind also in Zwillingsstellung nach dem Gesetze: Zwillingsaxe die Normale auf eine {100}-Fläche. Selten sind Kontaktzwillinge nach diesem zweiten Gesetze, welche entweder aus zwei Einzelindividuen oder aus zwei Zwillingen nach (100) bestehen.



Häufig ist polysynthetische Struktur nach dem ersten oder dem zweiten Gesetze oder nach beiden, besonders häufig sind die polysynthetischen Blättchen nach (100). Diese polysynthetische Struktur bedingt auf den Flächen, besonders in der Zone [001], starke Streifung usw. Auf {100} sieht man häufig u. d M.

eine Streifung parallel der c-Axe, sehr selten dagegen eine weitere, parallel der b-Axe (Fig. 8).

Sehr verbreitet sind parallele Verwachsungen zahlreicher Baddeleyitkryställchen (Fig. 6 und 7): der größere Krystall zeigt immer $d\{021\}$, welches an den kleineren, aufgewachsenen Krystallen fehlt. Einmal beobachtete Verf. ein sehr dünnes Täfelchen *acm* in einem größeren Krystall mit den Formen *amdo* eingewachsen.

Die Baddeleyitkrystalle zeigen sehr ausgesprochen die Winkelstörungen, welche an vielen Mineralien der Auswürflinge beobachtet wurden. An einem Zwillinge nach $\{100\}$ hat Verf. gefunden: $(001):(021) = 45^\circ 4'$, $(001):(0\bar{2}1) = 45^\circ 18'$, $(\underline{00\bar{1}}):(\underline{0\bar{2}\bar{1}}) = 45^\circ 5'$, $(\underline{001}):(\underline{02\bar{1}}) = 45^\circ 16'$. Einige Winkel weichen ziemlich bedeutend von den Werten ab, welche Hussak am Baddeleyit aus Brasilien fand, sodaß Verf. eigene, obwohl nur approximative Konstanten für den vesuvischen Baddeleyit berechnet hat.

$$a:b:c = 0{,}9872:1:0{,}5097; \quad \beta = 99^\circ 7\tfrac{1}{2}'.$$

	Grenzen der Mess.:	Mitt.:	Berechnet: Zambonini:	Berechnet: Hussak:
$(100):(110) =$	$44^\circ\ 9'$—$44^\circ 19'$	$44^\circ 16'$	$44^\circ 16'$	$44^\circ 17\frac{1}{2}'$
$(110):(1\bar{1}0) =$	88 27 —88 36	88 32	88 32	88 35
$(001):(100) =$	80 51 —80 54	80 $52\frac{1}{2}$	80 $52\frac{1}{2}$	81 14
$(001):(021) =$	45 4 —45 18	45 11	45 11	45 $18\frac{1}{3}$
$(100):(021) =$	83 21 —83 37	83 29	83 $35\frac{1}{4}$	83 51
$(110):(021) =$	—	55 10	54 $52\frac{1}{2}$	55 2
$(\bar{1}10):(021) =$	65 23 —65 24	65 $23\frac{1}{2}$	65 28	65 $10\frac{1}{2}$
$(100):(10\bar{1}) =$	—	70 4	70 5	69 41
$(\bar{1}00):(\bar{2}21) =$	57 58 —58 17	58 7	58 12	57 59
$(001):(\underline{00\bar{1}}) =$	—	18 16	18 15	17 31
$(021):(\underline{0\bar{2}\bar{1}}) =$	12 54 —13 1	12 $57\frac{1}{2}$	12 $49\frac{1}{2}$	12 18

Der Verf. bemerkt, daß die Winkel zwischen den Flächen, welche zur Zone [001] gehören, am Baddeleyit von Brasilien, vom Monte Somma und von Alnö nahezu dieselben Werte besitzen, während $(001):(100)$ und $(100):(021)$ bedeutenden Schwankungen unterworfen sind. Nach Verf handelt es sich um dieselbe Erscheinung, welche am Titanit, Amphibol usw. beobachtet wurde, welche je nach dem Vorkommen und den Bildungsbedingungen verschiedene Axenverhältnisse zeigen.

Der Baddeleyit vom Monte Somma ist von sehr hellgrünlichbrauner Farbe: sehr dünne Täfelchen erscheinen sehr schwach grünlich. Selten sind dunkelgrüne Krystalle. Unter dem Mikroskop zeigen sich die meisten Kryställchen als nahezu farblos und der Pleochroïsmus ist fast unmerklich. An den tiefer gefärbten Krystallen ist der Pleochroïsmus deutlich mit $\| c$ ölgrün, $\| b$ rötlichbraun, wie beim Baddeleyit von Alnö (am brasilianischen B. sind die Farben von c und b vertauscht, wie Hussak angab und Verf. bestätigte). Häufig ist eine Zonarstruktur mit abwechselnden nahezu farblosen und etwas trüben oder fast farblosen und grünlichen Zonen. Die Doppelbrechung ist stark. Härte und chemische Eigenschaften stimmen mit jenen des B. überein.

In bezug auf Rinne's Isotypie, welche Verf. als die Wiederholung desselben Krystalltypus an verschiedenen Derivaten eines Elements oder einer Verbindung präzisiert, macht Verf. auf die sehr merkwürdige krystallographische Ähnlichkeit aufmerksam, welche zwischen dem B. und zahlreichen Zirkonium-haltigen Mineralien, wie z. B. Låvenit, Wöhlerit und Hiortdahlit, besteht. Die Krystalle aller dieser

Mineralien sind tafelförmig nach {100} und sehr ausgesprochen pseudokubisch: sehr verbreitet ist die polysynthetische Struktur nach dem Gesetze: Zwillings- und Verbindungsebene {100} an den monoklinen Gliedern der Reihe, Zwillingsaxe [001], Verbindungsebene {100} am Hiortdahlit. In der Zone [001] ist der Isogonismus zwischen Baddeleyit, Hiortdahlit, Låvenit und Wöhlerit nahezu vollständig, für andere wichtige Winkel hat man:

Baddeleyit	Hiortdahlit
$(\bar{1}00):(\bar{1}01) = 69° 41'$	$(100):(101) = 70° 4'$
$(\bar{1}00):(\bar{1}11) = 71\ 45\frac{1}{2}$	$(100):(111) = 71\ 1\frac{1}{2}$
Låvenit	**Wöhlerit**
$(100):(001) = 69° 42\frac{1}{2}'$	$(100):(001) = 70° 45'$
$(100):(011) = 73\ 16$	$(100):(011) = 74\ \ 6$

Wenn am B. $\{\bar{1}01\}$ und $\{\bar{1}11\}$ als {001} und {011} betrachtet werden, so erhält man:

	$a : b : c$	β	α	γ
Baddeleyit	1,0403 : 1 : 0,5114	110° 19′	90° 0′	90° 0′
Hiortdahlit	1,0583 : 1 : 0,7048	108 49½	90 29	90 8
Låvenit	1,0964 : 1 : 0,7152	110 17⅔	90 0	90 0
Wöhlerit	1,0549 : 1 : 0,7091	109 15	90 0	90 0

Die Winkel α, β, γ sind sehr wenig verschieden, und das Verhältnis $a:b$ hat an den vier Mineralien fast denselben Wert: nur für $c:b$ besteht ein deutlicher Unterschied zwischen dem B. und den drei anderen Mineralien.

Die meisten Zr-haltigen Mineralien sind entweder pseudokubisch oder hexagonal und hypohexagonal. Nun ist nach Verf. merkwürdig, daß eine Modifikation von ZrO_2 pseudokubisch und krystallographisch den pseudokubischen Zr-Mineralien verwandt ist, während eine andere Modifikation hexagonal ist.

Zirkon. Der Sanidinit, in welchem der Baddeleyit gefunden wurde, enthält reichlich Zirkon, dessen Krystalle selbst 5 mm erreichen. Die meisten Krystalle messen aber nur 1 mm, nicht selten sind solche, die 2 mm erreichen. Die Farbe ist fast immer hellgelblichgrün, selten sind bläulichgraue Krystalle. Auch nahezu farblose Individuen sind zu finden. Die verschieden gefärbten Krystalle kommen zusammen vor: aus einem grünlichen Krystall trat ein bläulichgrauer hervor. Beobachtete Formen: {111}, {110}, {331}. Der Habitus ist gewöhnlich der bipyramidale, welcher den vesuvischen Zirkon charakterisiert: selten ist {110} größer, wie dies an Fig. 1 des System of Miner. Dana's der Fall ist, und noch seltener sind die {110}-Flächen noch mehr ausgedehnt. Ein Unikum stellt ein Krystall dar, welcher die Formen {110}, {100}, {111}, {331}[1]) und den Habitus der Fig. 3 Dana's zeigt. Der Zirkon findet sich in der Masse des Sanidinit, sowie auch in den Drusen, und seine Krystalle, besonders jene, an welchen {110} größer entwickelt ist, sitzen häufig auf den Sanidintäfelchen.

Hydrargillit. Dieses, bisher weder am Vesuv, noch am Monte Somma beobachtete Mineral, wurde vom Verf. zusammen mit Bassanit in einigen Fumarolen des Kraters im Sommer 1911 gefunden. Der Hydrargillit bildete im Bassanit sehr kleine, weiße, blätterig-faserige Aggregate mit ziemlich starker Doppelbrechung und schwachem Brechungsvermögen. Häufiger aber war der Hydrargillit in Form kleiner tafelförmiger Krystalle mit hexagonalem Umriß anwesend; sie hatten die gewöhnlichen optischen Eigenschaften des Minerals: $2E$ war sehr klein.

1) Im Original steht durch einen Druckfehler {311}.

Oft saßen auf den Bassanitbüscheln zahlreiche, zusammengehäufte Hydrargillitblättchen: dieses Mineral war also jünger als der Bassanit. Das spez. Gewicht des mittels Acethylentetrabromid vom Bassanit getrennten Hydrargillit schwankte zwischen 2,39 und 2,42. Die chemischen Eigenschaften und die Zusammensetzung (siehe später bei Bassanit) stimmen mit jenen des Hydrargillit überein. Der vesuvische Hydrargillit ist ein Umwandlungsprodukt der Feldspäte und des Leucit, welche die Hauptbestandteile des Materiales darstellen, aus welchen der Vesuvkegel besteht. Die Gase der Fumarolen sind die vorwiegenden Agentien der Zersetzung.

Calcit. Deutliche Calcitkrystalle kommen nur selten in den Drusen der Blöcke vom Monte Somma vor. In den Drusen eines an Zinkblende und auch an Bleiglanz reichen Kalkblocks hat Verf. schöne, 4—5 mm große Krystalle gefunden: einer unter ihnen war etwas nach $c\{111\}$ tafelförmig und zeigte ferner $r\{100\}$ groß entwickelt und kleiner $f\{11\bar{1}\}$.

Lithidionit und **Neocyanit.** Verf. hatte in seiner »Mineralogia vesuviana« S. 354 bemerkt, daß eine gewisse Analogie zwischen diesen beiden Mineralien besteht: die Kenntnis beider war aber zu unvollständig, um sichere Schlüsse zu gestatten. An reichlichem Material hat nun Verf. gezeigt, daß beide Mineralien idendisch sind.

Der Lithidionit ist kein »Glas«, wie sein Entdecker E. Scacchi wiederholt in seiner Beschreibung gesagt hat, sondern vielmehr eine deutlich krystallinische, zweiaxige Substanz, wie die mikroskopische Prüfung kleiner Stücke sofort lehrt. Verf. hat auch einige kleine, wenn auch schlecht ausgebildete Kryställchen gefunden. Sie sind immer nach einem Pinakoïd tafelförmig: unter dem Mikroskop erscheinen diese Täfelchen von vier (je zwei parallelen) Kanten begrenzt. Die Krystalle sind immer nach einem Paar der parallelen Kanten verlängert. Eine positive Auslöschungsrichtung bildet einen Winkel von 18° bis 24° mit den längeren Kanten, im spitzen Winkel, welchen die die Täfelchen begrenzenden Kanten untereinander bilden. Dieser Winkel schwankt zwischen 64° und 67°. Im konvergenten Licht sieht man eine optische Axe am Rande des Gesichtsfeldes. Diese Eigenschaften stimmen mit jenen des Neocyanit überein (man sehe das Hauptwerk S. 355). An beiden Mineralien sind die Krystalle nach demselben Pinakoïd ($\{010\}$ beim Neocyanit) tafelförmig, und nach derselben Richtung ([001] beim Neocyanit) verlängert. Die kürzere Kante des Lithidionit entspricht der Kante [100] des Neocyanit. Die optische Orientierung ist dieselbe. Der einzige Unterschied ist, daß, während am Neocyanit die drei Kanten [001], [100] und [101] immer anwesend sind, [101] fast immer am Lithidionit fehlt, wo diese Kante nur ausnahmsweise zu beobachten ist. Verf. beobachtete an den Lithidionittäfelchen u. d. M. die Tracen einer ziemlich leichten Spaltbarkeit nach einer der Zone [001] gehörenden Form, welche wahrscheinlich $\{110\}$ ist. Einige Lithidionitstücke gestatteten goniometrische Messungen: die Winkel sind aber schwankend und nur approximativ zu messen. In der Zone [001] hat Verf. außer $\{010\}$ nur eine Fläche, als (110) angenommen, gefunden; an einem Krystall waren zwei solcher Flächen (110) und $(\bar{1}10)$ anwesend, welche beide denselben Winkel mit (010) bildeten. $(010):(110) = 67^\circ 1'$, $(010):(\bar{1}10) = 66^\circ 57'$. Der Lithidionit scheint also wirklich monoklin zu sein, wie dies A. Scacchi für den Neocyanit angenommen hatte. Als Endform hat Verf. am Lithidionit immer nur eine einzige Fläche, als $(0\bar{1}1)$ betrachtet, beobachtet, welche mit $(0\bar{1}0)$ einen Winkel von etwa 70° bildet; wenn der Lithidionit nicht triklin ist, muß er wahrscheinlich monoklin sphenoïdisch sein. Mit dem zur Verfügung stehenden Material

war an die Lösung der Frage nicht zu denken. Die an verschiedenen Krystallen gemessenen Winkel sind folgende:

$(010):(110) =$	66°57′,	67° 1′,	67°58′,	68°35′		Mittel 67°38′
$(0\bar{1}0):(0\bar{1}1) =$	68 21,	69 10,	69 52,	71 3,	71°18′	» 69 57
$(0\bar{1}1):(\bar{1}\bar{1}0) =$						» 102 55

Unter der Annahme, daß der Lithidionit monoklin ist, berechnet sich aus den Mittelwerten das Axenverhältnis: $a:b:c = 0,4506:1:0,3997$; $\beta = 114° 3'$, welches nur als approximativ zu betrachten ist. Die Messung der ebenen Winkel hatte am Neocyanit für β den Wert 118° gegeben: der Unterschied ist ohne Bedeutung, weil der für den Lithidionit berechnete Wert nicht sehr genau ist und die Messungen der ebenen Winkel am Neocyanit ungenau sind, da die Neocyanitkryställchen sehr klein und schlecht ausgebildet waren. Das spez. Gewicht einiger dunkelblauen Lithidionitkryställchen beträgt 2,56 (mit der Schwebemethode bestimmt). Der Name Lithidionit ist älter als Neocyanit, sodaß letzterer als Synonym zu betrachten ist.

Rivait. In der Nähe der Strada delle Due Fave wurde in den Lapillen ein zerbrochener Knollen eines hellblauen Minerals lose gefunden. Dieses Mineral ist deutlich krystallinisch mit radialfaseriger Struktur. Die Masse des Minerals ist hellblau oder an einigen Stellen etwas dunkler gefärbt: die einzelnen Fasern sind ganz hell gefärbt, bisweilen nahezu farblos. In den Dünnschliffen erscheint das Mineral sehr hellblau, ohne deutlichen Pleochroïsmus. Die Nädelchen zeigen parallele Auslöschung, die Auslöschungsrichtung ist fast immer positiv. Eine Fläche herrscht gewöhnlich vor: wenn die Nadeln auf ihr liegen, ist die Verlängerungsrichtung ebenfalls positiv; im konvergenten Licht sieht man eine optische Axe am Rande des Gesichtsfeldes. Wahrscheinlich sind die Kryställchen monoklin und nach b verlängert. Brechung- und Doppelbrechung schwach. Härte 5; spez. Gewicht (mit der Schwebemethode bestimmt) 2,55—2,56 (bei + 20°). Vor dem Lötrohre schmilzt das Mineral leicht unter starker Gelbfärbung der Flamme zu einem etwas blasigen Glas. HCl zersetzt das Pulver nicht, wenigstens nicht vollständig. Das Pulver ist bläulichweiß. Die Analyse ergab (I.):

	I.	Mol.-Verh.			II.
SiO_2	66,38	1,100	1,101	2,02	67,51
TiO_2	0,10	0,001			
Al_2O_3	0,79	0,008			
FeO	0,30 [1]	0,004	0,546	1	
CoO	0,38	0,005			
NiO	Spuren	—			
MnO	Spuren	—			
CaO	18,45	0,329			20,92
MgO	0,74	0,018			
Na_2O	10,96	0,177			11,57
K_2O	1,20	0,013			
H_2O	1,39	0,077			
	100,69				100,00

Aus der Analyse folgt die Formel $\overset{II}{(Ca, Na_2)}Si_2O_5$; eine kleine Ca-Menge ist durch Mg, Fe, Co ersetzt, und etwas Na durch K. Das Wasser gehört nicht der Konstitution des Minerals an und entweicht schon bei relativ niedrigen Temperaturen.

1) Fe_2O_3 wurde nicht bestimmt.

Wenn CaO und Na_2O im Verhältnis $\frac{2}{3} CaO : \frac{1}{3} Na_2O$ stehen, verlangt die Formel $(Ca, Na_2)Si_2O_5$ die unter II stehenden Zahlen. Es ist wahrscheinlich, daß das Aluminium als Al_2SiO_5 im Silikat $(Ca, Na_2)Si_2O_5$ gelöst ist. Wenn man die zur Bildung von Al_2SiO_5 nötige SiO_2-Menge abzieht, so wird das Verhältnis $RO : SiO_2$ genau 1 : 2.

Das vom Verf. untersuchte Mineral ist als neu anzusehen. Er schlägt dafür den Namen Rivait vor, zu Ehren des verstorbenen italienischen Forschers Carlo Riva. Der Rivaitknoten ist einigen krystallinischen Aggregaten ähnlich, welche aus Wollastonit bestehen und die später frei gewordene Ausfüllung von Drusen kalkiger Blöcke darstellen. Solche Aggregate finden sich nicht selten in den Tuffen des Monte Somma und nach Verf. ist es wahrscheinlich, daß der Rivait einen ähnlichen Ursprung hat.

Leucit. Dieses Mineral kommt in den Drusen der Kalkblöcke am Monte Somma in zwei Varietäten vor: eine graue undurchsichtige mit schwachem Fettglanz, welche häufig das Aussehen einer wenigstens oberflächlich geschmolzenen Substanz besitzt, und eine weiße oder farblose mit Glasglanz. Um festzustellen, ob die erste Varietät wirklich geschmolzen war, hat Verf. den Brechungsexponent verschiedener Leucite bestimmt, und folgende Resultate erhalten:

	Li	*Na*	*Tl*	*Cu*[1])	$n_{Cu}-n_{Li}$
grauer Leucit, welcher den Mejonit begleitet	1,5043	1,5078	—	1,5143	0,0100
farbloser Leucit	1,5045	1,5076	1,5101	1,5147	0,0102
grauer Leucit von geschmolzenem Aussehen	1,5050	1,5080	1,5107	1,5143	0,0093
Rauchkrystalle, welche an einigen Stellen nahezu schwarz sind; sie begleiten den grauen Leucit.	1,5061	1,5091	1,5119	1,5156	0,0095

Die drei ersten Varietäten besitzen nahezu das gleiche Brechungsvermögen, sodaß das eigentümliche Aussehen des grauen Leucit nicht von einer Schmelzung, sondern wahrscheinlich von Lösungsprozessen herrührt, welche die Kanten abgerundet und das Verschwinden der ursprünglichen ebenen Flächen der Krystalle bewirkt haben. Auch das spez. Gewicht des grauen Leucit stimmt mit jenem der farblosen Varietät überein. Die Rauchkrystalle sind etwas abweichend; noch höhere Werte für n fand Verf. an weißen Krystallen $\{211\}$ $\{110\}$, welche lieferten:

	$\lambda = 667$	*Na*	$\lambda = 533$	$\lambda = 453$
n	1,5067	1,5098	1,5120	1,5178

Diese Krystalle enthalten 19,34 % K_2O und 1,62 % Na_2O, während die anderen untersuchten Krystalle Natrium-ärmer waren. Der Brechungsexponent des Leucit vom Monte Somma scheint also mit dem Natriumgehalt zuzunehmen.

Nephelingruppe. Kaliophilit. Nur Covelli[2]) hatte Bipyramidenflächen beobachtet[3]), während Verf. nur unvollständige Endflächen messsen konnte. Jetzt

---

1) Cupriammoniumsulfatlösung.

2) Verf. hat im Hauptwerk bewiesen, daß das von Covelli 1826 unter dem Namen Beudantin beschriebene Mineral nicht mit dem Nephelin identisch war, sondern vielmehr das später als Kaliophilit und Phakelit beschriebene Mineral darstellte.

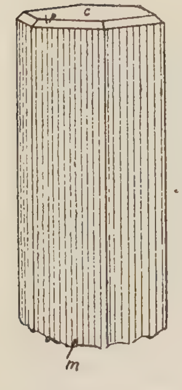
3) Es ist nicht sicher, ob Breithaupt wirklich Kaliophilit (= Beudantin) und nicht Nephelin gemessen hat.

hat Verf. zwei Krystalle gefunden, welche die Kombination $\{10\bar{1}0\}$ $\{0001\}$ $\{10\bar{1}1\}$ (Fig. 9) zeigten. Sehr genaue Messungen lieferten:

Krystall I	$(0001):(10\bar{1}1) = 44^\circ\ 4'$	$a:c = 1:0,83826$
» II	$(10\bar{1}0):(10\bar{1}1) = 45\ 58$	$0,83729$
	$(01\bar{1}0):(01\bar{1}1) = 45\ 54\frac{1}{2}$	$0,83899$

Als Mittelwert hat man daher $a:c = 1:0,8382$ und $(0001):(10\bar{1}1) = 44^\circ\ 4'$ (aus den Messungen Covelli's folgt $44^\circ\ 5'$).

Fig. 9.



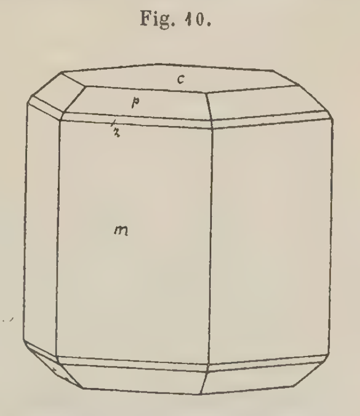
Der typische, schwach gelbliche Kaliophilit zeigt nach der Basis keine ausgesprochene Spaltbarkeit: vielleicht handelt es sich um eine bald mehr, bald weniger deutliche Gleitrichtung, welche auch fehlen kann.

Ein ganz verschiedenes Aussehen besitzt der Kaliophilit, welcher in den Drusen der Kalkblöcke als Umwandlungsprodukt des Leucit vorkommt. Diese Umwandlung hatte Verf. im Hauptwerke (S. 134) beschrieben, aber wegen Mangels an Material war es nicht möglich, die chemische Zusammensetzung des entstandenen Kaliophilit zu bestimmen. In einer großen Druse eines Kalkblocks hat Verf. große Knollen von dunkelgrauem, korrodiertem und löcherigem Leucit gefunden, welche oberflächlich in ein weißes, seidenglänzendes Mineral umgewandelt waren; dieses ist den Davyn-Mikrosommitvarietäten mit Cavolinitfacies sehr ähnlich, gehört aber zum Kaliophilit. Wo der Kaliophilit reichlicher vorkommt, nimmt der Leucit häufig eine schwärzliche Farbe an und enthält eine größere Menge von schwärzlichgrünen Augitkryställchen, welche reichlich auch in den kleinen Kaliophilitmassen enthalten sind. In der ganzen Masse der Leucitknollen sieht man Nadeln und Büschel von Kaliophilit. Selten ist der Mejonit, welcher Gruppen von meist frischen und sehr glänzenden Kryställchen, mit Kaliophilit gemengt, bildet. Die kleinen Kaliophilitmassen bestehen aus einem Flechtwerk von Büscheln nadelförmiger Kryställchen. Die einzelnen Büschel sind manchmal von nahezu parallelen Kryställchen gebildet, viel häufiger aber sind sie garbenähnlich oder bestehen aus Fasern, welche von einem Punkt ausstrahlen. Die Nadeln erreichen selbst 5—6 mm Länge: ihre Dicke ist minimal. Farblose, durchsichtige, isolierte Kaliophilitkryställchen kommen hier und da, besonders in den kleinen Höhlungen des Leucit vor. Keine prismatische Spaltbarkeit; nicht selten sieht man die Tracen der oben erwähnten Trennung nach des Basis. Die mit HCl und HF erhaltenen Ätzfiguren sind mit jenen identisch, welche Baumhauer und Traube am Nephelin erhielten (sie entsprechen besonders den Fig. 1b und 2c Traube's). Spez. Gewicht 2,56, niedriger als am gelben Kaliophilit, welcher Ca-reicher ist. Doppelbrechung schwach, negativ. Die Analyse ergab: SiO_2 38,53, Al_2O_3 32,20, Fe_2O_3 0,12, CaO 0,28, MgO Sp., K_2O 26,62, Na_2O 2,12, Cl 0,14, Unlösliches (Augit) 0,15. Sa. = 100,16, $O = Cl_2 = 0,03$, Rest. 100,13. Der Chlorgehalt rührt weder von flüssigen Einschlüssen mit $NaCl$-Krystallen, noch von einer Davyn-Mikrosommitbeimischung her; es handelt sich um eine feste Lösung des Chlorosilikat der Davyn-Mikrosommitreihe im Kaliophilitsilikat. Die Kaliophilitbildung auf Kosten des Leucit ist sehr einfach: $KAlSi_2O_6 \rightarrow KAlSiO_4 + SiO_2$: das Siliciumdioxyd reagiert mit dem Calcium und dem Magnesium des Kalksteins und bildet Pyroxen. Die Umwandlung in Mikrosommit ist komplizierter, weil sie den Hinzutritt von Ca, Na, Cl und SO_4

verlangt. Die beiden Umwandlungsprozesse sind also ganz verschieden. Verf. bemerkt, daß er und Lacroix in den Auswurfsblöcken vom April 1906 nie Kaliophilit zusammen mit dem Mikrosommit in den mehr oder weniger umgewandelten Leuciten gefunden haben.

Nephelin. Verf. beschreibt einen Block vom Monte Somma, welcher vorwiegend aus Nephelin, von schwarzgrünem Augit, Idokras und Wollastonit begleitet, besteht. Besonders in der Masse des Blocks ist bisweilen der Idokras stark verändert und in ein weißliches Mineral umgewandelt, welches tafelförmige, stark verlängerte, zu Büscheln vereinigte Krystalle bildet und die optischen und chemischen Eigenschaften des Wollastonit besitzt. Die Form der Idokraskrystalle ist bisweilen noch erkennbar: in diesen Fällen sind die Wollastonitkryställchen, mit etwas Calcit gemengt und durch leere Räume getrennt, so zusammengruppiert, daß ihre b-Axen nahezu parallel der c-Axe des Idokrases laufen, durch dessen Umwandlung sie entstanden sind. Der Nephelin kommt in zwei verschiedenen Varietäten vor. Die eine bildet einen bedeutenden Teil des ganzen Blockes in Form eines Aggregates großer Krystalle $\{10\bar{1}0\}$ $\{0001\}$, welche selbst 20 mm lang und 12—13 mm breit und dick sind: ein zerbrochener Krystall würde $30 \times 20 \times 20$ mm messen. Dieser Nephelin ist weißlich mit deutlichem Glasglanz: das Aussehen ist jenes des gewöhnlichen Nephelins. Einige Stellen des Blockes bestehen aus einer bald nahezu dichten, bald krystallinischen Grundmasse, welche aus Nephelin, Idokras und Pyroxen mit wenig Wollastonit besteht. Der Nephelin dieser Teile des Blockes ist meist etwas graulich mit einem besonderen Glanz, welcher jenem des gewaschenen Glases ähnlich ist. Hier und da öffnen sich Drusen, welche durch sehr schöne Krystalle von Nephelin (mit der zweiten Varietät identisch), Augit und Idokras, sowie auch von veränderten Wollastonitbüscheln bekleidet sind. Die Nephelinkrystalle der Drusen übersteigen gewöhnlich nicht 5 mm nach c, und zeigen die Formen: $c\{0001\}$, $m\{10\bar{1}0\}$, $a\{11\bar{2}0\}$, $p\{10\bar{1}1\}$, $x\{20\bar{2}1\}$, $s\{11\bar{2}1\}$. Meist zeigen sie den Habitus der Fig. 10. Nicht selten sind auch einige Flächen von s und einige sehr kleine von a anwesend. Die kleineren Krystalle sind häufig der Fig. 39 der Mineralogia vesuviana ähnlich, und andere nähern sich der Fig. 40 desselben Werkes. Dünnschliffe nach $\{0001\}$ zeigen keine optischen Anomalien. Der Nephelin enthält oft Kryställchen von dunkelgrünem Augit, sowie flüssige Einschlüsse mit Libelle, welche besonders am Rand der Krystalle reichlich vorkommen. Diese Einschlüsse sind rund- oder eiförmig, häufig aber zeigen sie hexagonalen Umriß: zwei parallele Kanten sind viel länger als die anderen und der nächsten Kante $[0001 : 10\bar{1}0]$ parallel. Die Einschlüsse enthalten oft einen oder zwei vollkommen ausgebildete Würfelchen von Sylvin oder Halit, welche selbst $^1/_{100}$ mm Kantenlänge erreichen können. Die Größe und Menge der flüssigen Einschlüsse ist sehr wechselnd. Eine von Dr. F. Stella-Starrabba ausgeführte Analyse ergab die unter I. stehenden Zahlen.

Fig. 10.



	I.	Mol.-Verh.		II.		
SiO_2	42,73	0,709	2,14	44,29	0,734	2,19
Al_2O_3	33,62	0,329	1	33,82	0,331	1
Fe_2O_3	0,51	0,003		0,61	0,004	
CaO	1,08	0,019	1,05	0,94	0,017	1
MgO	Spuren	—		0,06	0,001	
Na_2O	17,00	0,274		16,89	0,272	
K_2O	5,40	0,057		4,29	0,046	
	100,34			100,90		

Mit HCl behandelt gibt das Mineral einen deutlichen H_2S-Geruch.

Die Brechungsexponenten des analysierten Nephelins haben folgende Werte:

	$\lambda = 667$	Na	$\lambda = 533$	$\lambda = 453$	
$\omega =$	1,5343	1,5376	1,5398	1,5474	$\omega_{453} - \omega_{667} = 0,0131$
$\varepsilon =$	1,5308	1,5339	1,5356	1,5430	$\varepsilon_{453} - \varepsilon_{667} = 0,0122$
$\omega - \varepsilon =$	0,0035	0,0037	0,0042	0,0044	

Der Nephelin aus den Drusen des Sanidinit mit Baddeleyit gab:

	$\lambda = 667$	Na	$\lambda = 533$	$\lambda = 453$	
$\omega =$	1,5334	1,5376	1,5392	1,5452	$\omega_{453} - \omega_{667} = 0,0118$
$\varepsilon =$	1,5303	1,5345	1,5361	1,5421	$\varepsilon_{453} - \varepsilon_{667} = 0,0118$
$\omega - \varepsilon =$	0,0031	0,0031	0,0031	0,0031	

Schöne, wasserhelle Nephelinkryställchen, welche aus einem Hiortdahlit-führenden Mikrosyenit isoliert wurden, besitzen nach Dr. Stella-Starrabba die unter II. wiedergegebene Zusammensetzung: die Brechungsexponenten haben nach Verf. folgende Werte:

	$\lambda = 667$	Na	$\lambda = 533$	$\lambda = 453$	
$\omega =$	1,5338	1,5374	1,5390	1,5459	$\omega_{453} - \omega_{667} = 0,0121$
$\varepsilon =$	1,5302	1,5341	1,5357	1,5439	$\varepsilon_{453} - \varepsilon_{667} = 0,0137$
$\omega - \varepsilon =$	0,0036	0,0033	0,0033	0,0020	

Merkwürdig ist, daß die Doppelbrechung mit der Wellenlänge bald zu-, bald abnimmt und von der Wellenlänge auch nahezu unabhängig sein kann. Die drei untersuchten Nepheline liefern für ω und ε sehr nahestehende Werte, obwohl die Analysen I und II ziemlich verschieden sind, indem I kaliumreicher und kieselsäureärmer als II ist. Es scheint, daß der optische Effekt einer Zunahme von $KAlSiO_4$ durch jenen kompensiert wird, welchen eine Verminderung an $Na_2Al_2Si_xO_{2x+4}$ $(x > 2)$ bedingt. Jedenfalls ist die Feststellung der Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Brechungsvermögen mit großen Schwierigkeiten verbunden, um so mehr als Verf. gefunden hat, daß eine fortgesetzte Erhitzung einen bedeutenden Einfluß auf die Brechungsexponenten ausübt. Das Nephelinprisma aus dem Sanidinit mit Baddeleyit, Orthit usw. wurde eine Stunde lang auf 810° in einem elektrischen Ofen erhitzt: nach dem Erkalten fand Verf., daß ω und ε einen höheren Wert angenommen hatten, und daß die Doppelbrechung nicht mehr nahezu unabhängig von der Wellenlänge war, sondern mit jener abnimmt, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

$\lambda = 667$	Na	$\lambda = 533$	$\lambda = 453$	
$\omega = 1{,}5357$	$1{,}5395$	$1{,}5412$	$1{,}5478$	$\omega_{453} - \omega_{667} = 0{,}0121$
$\varepsilon = 1{,}5316$	$1{,}5362$	$1{,}5381$	$1{,}5453$	$\varepsilon_{453} - \varepsilon_{667} = 0{,}0137$
$\omega - \varepsilon = 0{,}0041$	$0{,}0033$	$0{,}0031$	$0{,}0025$	

Die Krystalle desselben Blockes können bedeutende Schwankungen im Brechungsvermögen zeigen.

Ein anderer Krystall aus dem Hiortdahlithaltigen Mikrosyenitblock lieferte folgende Werte:

$\lambda = 667$	Na	$\lambda = 533$	$\lambda = 453$	
$\omega = 1{,}5323$	$1{,}5359$	$1{,}5377$	$1{,}5439$	$\omega_{453} - \omega_{667} = 0{,}0116$
$\varepsilon = 1{,}5287$	$1{,}5323$	$1{,}5344$	$1{,}5408$	$\varepsilon_{453} - \varepsilon_{667} = 0{,}0121$
$\omega - \varepsilon = 0{,}0036$	$0{,}0036$	$0{,}0033$	$0{,}0031$	

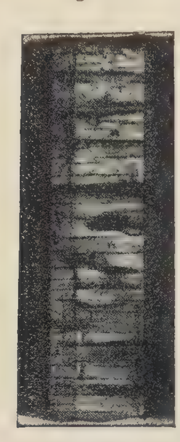
Diese Werte sind viel kleiner als jene am anderen Krystall gefundenen. Verf. bemerkt, daß die Hauptbestandteile des Nephelins $KAlSiO_4$, $NaAlSiO_4$ und ein Silikat $Na_2Al_2Si_xO_{2x+4} (x > 2)$ sind; kleine Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung, welche zu verschiedenen Verhältnissen zwischen den drei genannten Verbindungen führen, können bedeutende Variationen im Brechungsvermögen entsprechen. Im neuen Prisma hat Verf. nach dem Erhitzen bei 810° gefunden: $\omega_{Na} = 1{,}5364$, $\varepsilon_{Na} = 1{,}5329$, $(\omega - \varepsilon)_{Na} = 0{,}0035$. Eine fortgesetzte Erhitzung hat kleine Modifikationen in den Werten von ω und ε auch an anderen Prismen bewirkt, sie scheinen aber ziemlich unregelmäßig zu sein. Es handelt sich jedenfalls um eine komplizierte Erscheinung.

Die vom Verf. untersuchten Nepheline haben für ω und ε Werte geliefert, welche niedriger sind als jene, welche Wolff, Wadsworth, Zimányi und Wülfing am Nephelin vom Monte Somma beobachtet haben. Nach Verf. gibt es am Monte Somma zwei Nephelintypen; der eine mit $\omega = 1{,}537 - 1{,}538$, $\varepsilon = 1{,}534$ etwa (Na), der andere mit ω 1,542, $\varepsilon = 1{,}538$ (Na). Zwischenglieder scheinen nicht zu fehlen, weil Verf. am Nephelin, welcher den Cancrinit begleitet (s. w. u.), folgende Werte erhielt: $\omega_{Na} = 1{,}5404$, $\varepsilon_{Na} = 1{,}5372$, $(\omega - \varepsilon)_{Na} = 0{,}0032$.

Cancrinit. Zwei Bruchstücke eines Kalkblockes zeigen je eine große Druse, welche von hellgrünem Glimmer, gelblichem Idokras, Calcit in den gewöhnlichen tropfenähnlichen Formen und auch in deutlichen Krystallen, und endlich von einem weißen, undurchsichtigen Mineral bekleidet waren. Letzteres kommt in hexagonalen Prismen vor und wurde als Cancrinit erkannt. Der Cancrinit war bis jetzt am Monte Somma, wenigstens mit Sicherheit, noch nicht beobachtet worden. Die Cancrinitkrystalle vom Monte Somma sind immer nach c verlängert: es gibt nadelige Krystalle, welche 8 mm Länge und $\frac{1}{2}$ mm Dicke erreichen, sowie kürzere Krystalle, welche etwa 5 mm in den drei Hauptdimensionen messen. Häufig sind Gruppen, welche aus verschiedenen, unregelmäßig vereinigten Krystallen bestehen. Die Flächen sind fast immer wenig glänzend, weil die Krystalle von einer meist sehr dünnen Calcithaut bedeckt sind, welche leicht zu entfernen ist. Die Krystalle und die Gruppen zerbrechen ziemlich leicht, was nicht von einer begonnenen Umwandlung, sondern von der Anwesenheit zweier Spaltbarkeiten herrührt. Der Cancrinit vom Monte Somma spaltet sehr vollkommen nach einem hexagonalen Prisma, aber noch leichter nach der Basis; die dünnen Kryställchen, welche nach Entfernung der Calcithaut farblos und wasserhell erscheinen, lassen häufig zahlreiche innere Sprünge erkennen, welche der Basis

parallel laufen (Fig. 11). Im Inneren der Krystallgruppen kommen bisweilen kleinere, farblose, durchsichtige Kryställchen mit Glasglanz vor, während die größeren Stücke der Gruppen weißlich mit einem etwas ins Perlmutterartige fallenden Glanz sind; die kleineren Stücke sind vollkommen farblos. Die Spaltungsflächen nach der Basis zeigen immer einen etwas perlmutterartigen Glanz. Die Krystallgruppen schließen bisweilen hellweingelbe, nach c und a gleich ausgedehnte Idokraskrystalle ein, welche $\{001\}$, $\{110\}$, $\{100\}$, $\{111\}$ zeigen und selbst 3 mm erreichen. Solche Krystalle sitzen auch häufig auf dem Cancrinit. Die Cancrinitkrystalle besitzen gewöhnlich nur das Prisma $\{10\bar{1}0\}$ von den zwei Spaltungsflächen (0001) und $(000\bar{1})$ begrenzt. Nicht selten kommt auch, aber untergeordnet, $\{11\bar{2}0\}$ vor, selten dagegen einige schmale Flächen von $\{2\bar{1}30\}$:

Fig. 11.



$(10\bar{1}0):(11\bar{2}0) = 30^\circ\ 0'$; $29^\circ 57'$ gem. $30^\circ 0'$ ber.
$(10\bar{1}0):(21\bar{3}0) = 19\ 17$ » $19\ 6\frac{1}{2}$ »

An einem Krystall hat Verf. einige Flächen einer Bipyramide $\{h0\bar{h}l\}$ beobachtet; die Basis fehlte vollständig. Sehr genaue Messungen ergaben:

$(10\bar{1}0):(h0\bar{h}l) = 64^\circ 42', 64^\circ 43', 64^\circ 44\frac{1}{2}', 64^\circ 46'$ Mittel $64^\circ 44'$.

Diese Bipyramide entspricht in ihrer Lage der Form q der Reihe Davyn-Mikrosommit. Verf. hat im Hauptwerke gezeigt, daß diese Form nicht als $\{10\bar{1}1\}$, sondern als $\{10\bar{1}4\}$ betrachtet werden muß. Aus dem angegebenen Mittelwert folgt $a:c = 1:1,6350$; wenn man q als Fundamentalform annimmt, so hat man $a:c = 1:0,4088$. Diese Werte weichen ziemlich bedeutend von den von Törnebohm und Brögger angegebenen ab, welche aber nur approximativ waren. Andere Messungen lieferten:

$(10\bar{1}0):(01\bar{1}4) = 77^\circ 40', 77^\circ 40', 77^\circ 40\frac{1}{2}', 77^\circ 41', 77^\circ 42'$
Mittel $77^\circ 41'$ gemessen, $77^\circ 40\frac{2}{3}'$ berechnet.

$(10\bar{1}4):(1\bar{1}04) = 24^\circ 36', 24^\circ 38\frac{1}{2}', 24^\circ 39'$
Mittel $24^\circ 38'$ gemessen, $24^\circ 38\frac{2}{3}'$ berechnet.

Die Konstante c des Cancrinit weicht nicht nur von jener der Mineralien der Untergruppe Nephelin, sondern auch von jener des Natrodavyn und des Davyn-Mikrosommit ab, welche Verf. (man vgl. die Mineralogie vesuviana) in einer besonderen Untergruppe vereinigt hat. c ist im Cancrinit merklich kleiner, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Kaliophilit	Pseudonephelin	Nephelin
$2c =$	1,6764	1,6736	1,6778
	Davyn-Mikrosommit	Natrodavyn	Cancrinit
$c =$	1,6832—1,6709	1,6720	1,6350

In der Untergruppe Cancrinit besteht keine deutliche Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und optischen Eigenschaften (siehe des Verf. Mineralogia vesuviana S. 207); das Gleiche ist für die krystallographische Konstante der Fall, wie aus folgender Tabelle klar hervorgeht:

	$NaAlSiO_4$[1])	Cl-Silikat	SO_4-Silikat	CO_3-Silikat	c
Cancrinit	0,63	0,02	—	0,22	1,6350
Natrodavyn	0,43	0,26	0,04	0,26	1,6720
Davyn der Auswurfblöcke vom April 1906	0,53	0,26	0,21	—	1,6755

Diese drei Mineralien sind gut vergleichbar, weil das Verhältnis $CaO : (Na, K)_2O$ wenig verschieden ist.

Unter dem Mikroskop erscheint der Cancrinit vom Monte Somma sehr rein; Calcit ist nur am äußeren Rand und bisweilen sehr spärlich längs einiger Spaltrisse zu sehen. Die Doppelbrechung ist stark und negativ; keine optischen Anomalien. An einem gut ausgebildeten Kryställchen maß Verf.:

$\lambda =$	633	570	475
$\omega =$	1,5128	1,5156	1,5207
$\varepsilon =$	1,4887	1,4911	1,4955
$\omega - \varepsilon =$	0,0241	0,0245	0,0252

Diese Werte sind etwas kleiner als jene, welche am Cancrinit von Miass und von Litchfield gefunden wurden; der Unterschied ist besonders durch den verschiedenen Ca-Gehalt bedingt, welcher beim Cancrinit vom Monte Somma höher ist.

Spec. Gewicht 2,43—2,44; sehr reine, wasserhelle Stückchen gaben 2,43 (mit der Schwebemethode bestimmt). Eine Analyse lieferte folgende Zahlen:

		Mol.-Verh.	
SiO_2	35,00	0,580	
Al_2O_3	29,24	0,286	0,289
Fe_2O_2	0,51	0,003	
CaO	9,77	0,174	0,449
MgO	Spuren	—	
Na_2O	16,37	0,264	
K_2O	1,03	0,011	
Cl	0,54	0,015	
CO_2	6,52	0,148	
H_2O	1,51	0,084	
	100,49		

Durch die Einwirkung von HCl entwickelt sich aus dem Mineral CO_2 und eine sehr kleine Menge H_2S. Diese Analyse weicht ziemlich bedeutend von den anderen Cancrinitanalysen ab, besonders merkwürdig ist der niedrige Wassergehalt, was die vom Verf. geäußerten Ansichten (diese Zeitschr. 49, 85) über die Rolle des Wassers im Cancrinit bestätigt. Der Chlorgehalt zeigt die Richtigkeit der vom Verf. angenommenen Verwandtschaft zwischen Cancrinit und Davyn-Mikrosommit (man vgl. die Mineralogia vesuviana). Aus der Analyse folgt die Formel:

$$7\,Na_2Al_2Si_2O_8 \,.\, 2{,}5\,Na_4(Al\,.\,NaCO_3)_2\,Si_2O_8 \,.\, 0{,}25\,Na_4(Al\,.\,Cl)_2\,Si_2O_8 \,.\, 1{,}4\,H_2O.$$

Mit Na_2 sind auch K_2 und Ca vereinigt.

Die Analysen Rammelsbergs eines undurchsichtigen, zerbrechlichen Nephelins vom Monte Somma stimmen ziemlich gut mit jener des Verf.s überein, nur war das von Rammelsberg analysierte Material etwas unrein; jedenfalls hat Rammelsberg wirklich Cancrinit untersucht, wie Verf. im Hauptwerk vermutet hatte.

1) Mit Na sind K und Ca vereinigt. Der Ref.

Verf. bekämpft die von Thugutt (Neues Jahrb. f. Min. usw. 1911, I, 25) über die chemische Konstitution des Cancrinit geäußerten Meinungen. Die Thugutt'sche Formel ist nicht annehmbar, weil sie ein festes Verhältnis zwischen CaO und Na_2O, sowie auch zwischen Silikat und Carbonat verlangt, auch die Wassermenge sollte konstant sein. Die Analysen zeigen, wie dies Verf. schon 1908 (man vgl. das Ref. diese Zeitschr. 49, 85) bewiesen hat, daß jene Verhältnisse keine festen sind, und der Cancrinit vom Monte Somma mit seiner eigentümlichen Zusammensetzung bestätigt vollkommen die frühere Ansicht Verf.s und zeigt unwiderleglich die völlige Ungültigkeit der Thugutt'schen Formel. Thugutt hat die Ansicht ausgesprochen, daß es keine primären Cancrinite gibt: Verf. bemerkt, daß der analysierte Cancrinit vom Monte Somma wahrscheinlich aus Nephelin entstanden ist, welcher bisweilen unter ähnlichen Verhältnissen in den Kalkblöcken des Monte Somma vorkommt. Das Aussehen der Krystalle, welche jetzt aus Cancrinit bestehen, ist jenes eines umgewandelten Minerals; die dickeren Krystalle bestehen im Inneren aus einem Aggregat zahlreicher Krystalle, was ihre sekundäre Natur bestätigt. Während der Umwandlung des Nephelins in Cancrinit bilden sich aber nicht nur vollständige Pseudomorphosen von Cancrinit nach Nephelin, sondern auch idiomorphe, durchsichtige Cancrinitkrystalle, welche nach der Hauptaxe stark verlängert sind.

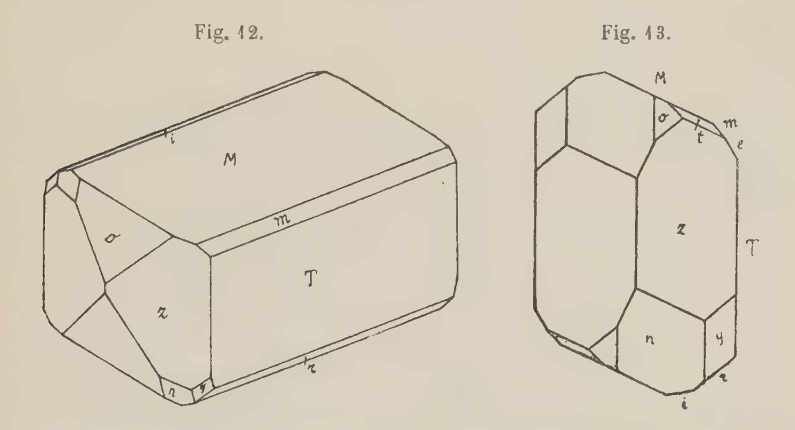
Verf. hat den Cancrinit auch in zwei anderen Kalkblöcken gefunden. Der eine enthält Forsterit, Humitmineralien und Spinell; eine kleine Druse ist durch große Blättchen von grünlichem Glimmer, wenig Cancrinit und häufigeren Nephelin erfüllt. Der Cancrinit ist weiß und nahezu undurchsichtig, zwei Krystalle zeigen $\{10\bar{1}4\}$, und der eine unter ihnen erreicht 6 mm nach c. Der Nephelin ist dagegen vollkommen wasserhell, farblos oder etwas gelblich; seine Krystalle sind nach der Vertikalaxe stark verlängert und zeigen die Formen $m\{10\bar{1}0\}$, $c\{0001\}$, $q\{10\bar{1}2\}$, $p\{10\bar{1}1\}$, $z\{20\bar{2}1\}$ (Nephelin-Aufstellung); q ist sehr schmal und kann auch fehlen. ($c:p = 44^\circ 3\frac{1}{2}'$; $c:z = 62^\circ 40'$). Nach Verf. kann kein Zweifel über die Unabhängigkeit des Cancrinit vom Nephelin bestehen. Der zweite Block ist reicher an Spinell; eine Druse ist durch Nephelin, Cancrinit, hellgrünen Augit und grünlichen Glimmer erfüllt. Die weißen Cancrinitkrystalle zeigen keine Endflächen; in der Vertikalzone hat Verf. $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$ und $\{21\bar{3}0\}$ bestimmt. Ein zerbrochener Krystall erreicht 20 mm Länge und 9 mm Dicke. Der Nephelin bildet ein Aggregat kurzer, etwas gelblicher Krystalle, in welchem sich kleine Höhlungen öffnen; sie enthalten sehr schöne, farblose, stark verlängerte Nephelinkrystalle, welche dieselben Formen, Winkel und Habitus der oben erwähnten zeigen (die Brechungsexponenten wurden S. 302 mitgeteilt). Cancrinit und Nephelin sind völlig unabhängig und besitzen sehr scharfe Umrisse, auch wenn sie einander berühren. Beide Mineralien scheinen nahezu gleichzeitig entstanden zu sein. In einem großen Teil der Drusenausfüllung ist es der Nephelin, welcher die Drusenwände berührt, anderswo kommt dagegen der Cancrinit an den Wänden vor; dieses Mineral findet sich auch im Inneren der Druse. Die zwei beschriebenen Blöcke zeigen nach Verf., daß der Cancrinit nicht nur als ein Umwandlungsprodukt des Nephelins oder des Sodaliths, sondern auch als ein unabhängiges Mineral mit eigener Krystallform vorkommen kann, wie dies schon Brögger vermutet hatte.

Davyn pseudomorph nach Nephelin. Eine ziemlich große Druse, welche sich in einem stark metamorphisierten Kalkblock vom Monte Somma befand und deren Wände aus hell bis dunkelgrünem, nahezu schwarzem Augit bestehen, ist durch große Nephelinkrystalle fast erfüllt, welche selbst 13 mm

Länge und 6 mm Dicke erreichen. Sie sind in ein körniges Aggregat von kleinen Davynkrystallen umgewandelt, welche meist 1 mm nicht übersteigen. Sie sind kurzprismatisch und zeigen die Formen $m\{10\bar{1}0\}$, $a\{11\bar{2}0\}$, $n\{21\bar{3}0\}$, $q\{10\bar{1}4\}$, $e\{11\bar{2}4\}$, $c\{0001\}$, n und c fehlen bisweilen. Die Winkelwerte sind die gewöhnlichen der Davyn-Mikrosommitreihe ($(10\bar{1}0):(11\bar{2}4) = 56^\circ 12'$ gemessen, $(10\bar{1}4):(1\bar{1}04) = 25^\circ 15'$ gemessen). Doppelbrechung schwach, negativ; dieser Davyn gehört also zu den seltenen, optisch negativen Varietäten.

Orthit. In den Drusen des Sanidinitblocks mit Baddeleyit usw. hat Verf. zwei Orthitkrystalle gefunden. Der kleinere mißt nur 1 mm in seiner größten Richtung, ist schwarz und wenig glänzend. Beobachtete Formen $T\{100\}$, $M\{001\}$, $\mathfrak{m}\{102\}$, $i\{\bar{1}02\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $z\{110\}$, $o\{011\}$, $n\{\bar{1}11\}$, $y\{\bar{2}11\}$; $\mathfrak{m}$ ist für den Fundort neu und kommt mit einer schmalen, aber ebenen und glänzenden Fläche vor. Der Habitus dieses Krystalls (Fig. 12) ist von jenem der von vom Rath und Verf. früher beschriebenen Krystalle ganz verschieden.

Fig. 12. Fig. 13.



Der andere Krystall (2,5 mm nach b, 1,75 nach c und 1 mm nach a groß) zeigt die Formen T, M, $\mathfrak{m}$, $e\{101\}$, i, r, z, o, n, $t\{114\}$, y. t ist für das Mineral neu; es stumpft mit einer schmalen, aber ebenen und glänzenden Fläche die Kante $[(001):(110)]$ ab (Fig. 13). Für die neuen Formen gibt Verf. folgende Winkelwerte:

	gemessen	berechnet[1]
$(001):(102) =$	$22^\circ 42'$ gemessen	$22^\circ 36\frac{1}{2}'$ berechnet[1])
$(100):(102) =$	$42\ 29$ »	$42\ 22\frac{1}{2}$ »
$(001):(114) =$	$23\ 20$ »	$23\ \ 3$ »
$(110):(114) =$	$52\ 35$ »	$52\ 45\frac{1}{2}$ »

Das vom Verf. für den früher bekannten Orthit vom Monte Somma berechnete Axenverhältnis gilt für die neuen Krystalle nicht, weil die an ihnen genau gemessenen Winkel sich mehr den berechneten Werten vom Raths nähern, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

---

1) Die Rechnungen beziehen sich auf das Axenverhältnis, welches vom Rath für den Laacher Orthit berechnete.

	Gemessen: Kryst. I:	Kryst. II:	Berechnet: nach vom Rath:	nach Zambonini:
(100):(001) =	65° 1′	65° 14′	64° 59′	65° 20′
(001):(011) =	57 54	—	58 3	58 27
(001):(110) =	75 54	75 53½	75 48½	76 8
(110):(̄110) =	70 47	—	70 52	70 7

Nach Verf. finden sich am Monte Somma zwei verschiedene Orthittypen: der eine, von vom Rath entdeckt, besitzt eigene Winkelwerte, während der zweite, vom Verf. jetzt gefunden, sich dem Laacher Orthit nähert. Die alten Krystalle waren immer nach T tafelförmig, was nicht immer bei den neuen der Fall ist; unter den Pinakoïden $\{h0l\}$ herrschte an den alten $\{\bar{2}01\}$ vor, welches an den neuen Krystallen fehlt; die letzteren zeigen $\{102\}$, welches am Orthit Raths nicht gefunden wurde. Die alten Krystalle zeigten Spaltbarkeit nach $\{110\}$; an den neuen hat Verf. nur die gewöhnliche Spaltbarkeit nach $\{001\}$ beobachtet. Der Orthit von vom Rath war von Melanit begleitet, welcher in dem Sanidinit, in dem die neuen Krystalle gefunden wurden, vollkommen fehlt. Einige Splitter des in Fig. 12 dargestellten Krystalles erwiesen sich stark doppeltbrechend mit deutlichem Pleochroïsmus $\mathfrak{a}$ = sehr hell grünlichbraun; $\mathfrak{b}$ = hell kastanienbraun; $\mathfrak{c}$ = sepiabraun.

Cuspidin-ähnliches Mineral von G. vom Rath. Verf. meint, daß dieses Mineral wahrscheinlich mit dem Humit identisch ist, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

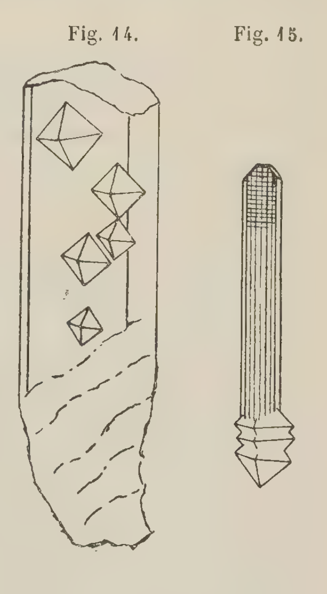
Humit:		Mineral Raths:	
(001):(107) =	30° 13′	(100):(110) =	29½°
(001):(104) =	45 32½	(100):(470) =	45
(001):(102) =	63 52	(100):(270) =	63
(001):(126) =	58 16	(100):(111) =	55½
(100):(126) =	69 4	(001):(111) =	71½
(010):(126) =	39 28½	(010):(111) =	40½

Die Übereinstimmung ist befriedigend, wenn man bedenkt, daß die Messungen vom Raths nur approximativ sind. Die Form $l\{120\}$ Raths, welche mit keiner bekannten Humitform identisch ist, bildet mit $\{470\}$ eine einzige Form, deren Flächen in zwei Fazetten zerteilt sind; in der Tat beträgt der Winkel $(120):(470)$ nur 3°. Die von vom Rath angegebene Spaltbarkeit läuft parallel $\{100\}$ (Humitaufstellung), während der Humit nach $\{001\}$ spaltet; die Möglichkeit eines Versehens oder eines Druckfehlers ist nicht ausgeschlossen. Übrigens zeigt das Mineral Raths sehr bedeutende Ähnlichkeit, was Farbe und Vorkommen betrifft, mit einigen Varietäten von körnigem Humit. Die Form $\{126\}$ kommt häufig mit großen Flächen am Humit vom Monte Somma vor.

Perowskit. Dieses bisher weder am Monte Somma, noch am Vesuv beobachtetete Mineral hat Verf. als Seltenheit in den Drusen eines Kalkblocks vom Monte Somma gefunden. Es bildet Würfel, welche meist sehr klein sind, aber selbst ⅔ mm Kantenlänge erreichen können. Der Perowskit ist von zahlreichen, hellvioletten bis fast schwarzen Spinelloktaëdern, von reichlichem Calcit in unvollkommenen Krystallen und Apatitnadeln begleitet. Der Block besteht ganz vorwiegend aus Calcit, ferner aus Forsterit und Spinell; sehr selten ist der Periklas, bisweilen mit einer Hydromagnesitrinde; eine Seltenheit ist der Perowskit. Die Perowskitwürfel der Drusen sind schwarz und stark glänzend, ihre Flächen sind sehr unregelmäßig und geknickt. Die regelmäßiger ausgebildeten Krystalle

zeigen auf den Würfelflächen eine den Kanten parallele Streifung. Ein Dünnschliff nach einer {100}-Fläche zeigte zwei aufeinander senkrechte Lamellensysteme, welche den Würfelkanten parallel laufen und nach den Diagonalen auslöschen. Die Prüfungen auf *Nb* und *Ta* ergaben ein negatives Resultat, so daß es sich um typischen Perowskit, nicht um Dysanalit handelt. Beide Mineralien bilden aber wahrscheinlich am Monte Somma eine kontinuierliche Reihe.

Pyrrhit. Die Identifizierung dieses in Italien noch nicht beobachteten Minerals ist nicht vollkommen sicher, doch sehr wahrscheinlich. Der Pyrrhit wurde zusammen mit dem Baddeleyit in sehr kleinen, oktaëdrischen Krystallen gefunden, welche nur ausnahmsweise $\frac{1}{3}$ mm erreichen. Sie sitzen auf den {010}-Flächen der Sanidinkrystalle oder sind innig mit dem Baddeleyit verwachsen. Gewöhnlich bestehen die Kryställchen aus zahlreichen, unregelmäßig verwachsenen Individuen; auch an den besten Krystallen liefern die Flächen gewöhnlich zwei Reflexbilder, welche untereinander einen Winkel von etwa 1° einschließen. An einem besonders geeigneten Krystall fand Verfasser $(111):(11\bar{1}) = 70°40'$. Die Kryställchen erscheinen im durchfallenden Licht dunkelorangegelb. Sie sind optisch isotrop; das Brechungsvermögen ist hoch. Härte etwas niedriger als 6. Warme Schwefelsäure zersetzt die Krystalle langsam. Häufig beobachtet man Pyrrhitkryställchen auf den {100}-Flächen der Baddeleyitkrystalle; ein Ende der letzteren, und zwar jenes, welches den Sanidin berührt, ist bisweilen durch den Pyrrhit umhüllt (Fig. 14 und 15). Verf. bemerkt, daß die innige Verwachsung von Pyrrhit und Baddeleyit wahrscheinlich macht, daß der Pyrrhit Zirkonium enthält, wie dies Hayes angenommen hatte.


Fig. 14. Fig. 15.

Bassanit. In einigen Fumarolen, welche etwa 50 m unter dem Kraterrande lagen, wurde im Sommer 1911 ziemlich reichlich ein Mineral gefunden, welches unvollkommene, weiße, undurchsichtige, bald matte, bald dagegen schwach seidenglänzende Krystalle bildet. Sie vereinigen sich in Büscheln oder in radialen Krusten, welche fast 1 cm Länge erreichen können. Sie sind bisweilen durch Spuren von Kupfersalzen sehr hellgrünlich gefärbt; häufiger sind sie oberflächlich rötlich. Diese Farbe rührt von Eisenoxyd her, welches auch in rötlich-braunen Körnchen vorkommt, die sich besonders an dem freien Ende der weißen Büschel finden. Durch schwere Lösungen hat Verf. festgestellt, daß die anscheinend homogenen, weißen Büschel ganz vorwiegend aus einem Mineral mit dem spez. Gewicht 2,73—2,74 (Bassanit), aus ziemlich zahlreichen Büscheln und Blättchen mit dem spez. Gewicht 2,39—2,43 (Hydrargillit), aus wenigen, sehr feinen Blättchen mit spez. Gewicht = 2,33 (Hydrargillit), und aus wenigen Gypskryställchen (spez. Gewicht 2,27) bestehen. Anhydrit kommt nur an vereinzelten Stellen vor. Die genannten Mineralien finden sich, wie die mikroskopische Untersuchung lehrt, in sehr wechselnden Mengen. Einige Stufen bestehen aus fast reinem Bassanit, andere dagegen enthalten bis 12—13 % Hydrargillit. Eine Analyse ergab: SO_3 47,90, CaO 33,42, Al_2O_3 9,06, H_2O 9,51. Aus diesen Zahlen

folgt die Formel $7CaSO_4 . Al_2O_3 . 3H_2O + 3H_2O$. Der kleine Wasserüberschuß rührt vom Gyps und hauptsächlich vom hygroskopischen Wasser her; das analysierte Pulver läßt durch 12stündiges Stehen über H_2SO_4 1,24 % H_2O entweichen; dieser Gewichtsverlust steigt auf 1,81 % durch ein 5stündiges Erhitzen bei 108°. Die optischen und chemischen Eigenschaften sind genau jene, welche Verf. am ursprünglichen Bassanit feststellte. Der neu gefundene Bassanit wandelt sich, auf einem Meckerbrenner erhitzt, in Anhydrit um, wie die optischen Eigenschaften und das spez. Gewicht (2,94) zeigen. Durch plötzliches Erhitzen von Gypsspaltungsblättchen nach {010} bei 250°—260° hat Verf. die von Lacroix (diese Zeitschr. **32**, 633) beschriebene hexagonale Modifikation des Calciumsulfates dargestellt, und dessen Identität mit dem Bassanit erwiesen. Das spez. Gewicht war 2,79—2,80. Die erwähnten Bassanitbüschel sind einigen Gypsvarietäten der vesuvischen Fumarolen sehr ähnlich, und Verf. meint, daß der Bassanit aus präexistierendem Gyps entstanden ist. Verf. bemerkt, daß Gyps nach dem Ausbruch von 1906 reichlich da, wo jetzt der Bassanit gefunden wurde, vorkam. Eine lokale Temperaturzunahme hat den Gyps in Bassanit umgewandelt.

Alunit. Die gelben Krystalle, welche von Johnston-Lavis und Spencer (diese Zeitschr. **48**, 664) als vollkommen zersetzter Chlormanganokalit betrachtet worden waren, gehören zum Alunit, wie Verf. am Originalmaterial feststellen konnte. Unter dem Mikroskop sieht man, daß die gelbe Substanz vorwiegend aus einem einaxigen, optisch positiven Mineral besteht, welches mit Halit, Sylvin, Gyps, Erythrosiderit und trüben, unbestimmbaren, zum Teil hygroskopischen Produkten gemengt ist. Die chemischen Eigenschaften stimmen mit jenen des Alunit überein. Das gereinigte Mineral enthält außer Kalium auch Natrium, sodaß es sich um einen natriumhaltigen Alunit handelt. Dieses Mineral war bis jetzt am Vesuv nicht beobachtet worden. Es verdankt seine Entstehung pneumatolythischen Prozessen; die Schwefelsäure der Fumarolen hat den Leucit und die Feldspäte des von Johnston-Lavis gesammelten Leucittephritblocks unter solchen Umständen zersetzt, daß Alunit und nicht, wie dies gewöhnlich der Fall ist, Alaun und Alunogen entstand. Eine höhere Temperatur bedingte wahrscheinlich die Bildung des Alunit.

Ref.: F. Zambonini.

23. A. Martelli (in Florenz): **Die Insel Ustica. Geologisch-petrographische Untersuchung** (Memorie della Società italiana delle Scienze detta dei XL. 1912 (3ª), **17**, 141—184).

In dieser wichtigen geologischen und petrographischen Monographie sind auch krystallographische Notizen über einige Mineralien enthalten.

An dem nördlichen Abhang des Monte di Merzo und zwischen dieser Höhe und der Guardia dei Turchi hat Verf. im Tuff sehr schöne Feldspatkrystalle gesammelt, welche dem Anorthoklas von Pantelleria nahe stehen. Beobachtete Formen: {100}, {010}, {001}, {110}, {130}. Einige Messungen ergaben: $(010):(001) = 89°47'$; $(110):(1\bar{1}0) = 59°42'$; $(0\bar{1}0):(1\bar{1}0) = 61°20$; $(1\bar{1}0):(001) = 68°50'$. Die Krystalle sind Manebacher oder Albit-Karlsbader Zwillinge. Spez. Gewicht 2,58—2,60. Mit dem Totalrefraktometer bestimmte Verf. $\alpha = 1{,}521$, $\gamma = 1{,}530$ (*Na*-Licht).

In den Tuffen vom Monte di Merzo hat Verf. Hornblendekrystalle gefunden, welche prismatisch nach c sind. Sie erreichen bis 10 cm Länge,

und zeigen die Formen {110}, {010}, {011}, {100}, {121}, {031}. Spez. Gewicht 3,2—3,3.

Ref.: F. Zambonini.

24. U. Panichi (in Sessa Aurunca): **Über den Schwefel von Vulcano (Äolische Inseln)** (Atti Accad. Gioenia di Scienze Nat. in Catania 1912 (5[a]) 5, Abh. N. 15, S. 1—15).

In den Fumarolen von Vulcano, welche eine Temperatur von 90°—100° C. besitzen und sehr reich an SO_2 und Wasserdampf sind, hat Verf. α-, β- und γ-Schwefel gesammelt und untersucht.

α-Schwefel. Diese Modifikation kommt besonders reichlich an der Oberfläche vor. Die Krystalle sind sehr zerbrechlich und enthalten Wassereinschlüsse. Beobachtete Formen: *p*{111}, *n*{011}, *x*{133}, *m*{110}, *b*{010}, *c*{001}, *e*{101}, *s*{113}, *q*{131}, *r*{311}, *v*{013}, *u*{103}, *y*{112}, *t*{115}, *o*{114}. Die Krystalle haben immer bipyramidalen Habitus, und häufig ist *p* die einzige anwesende Form; sehr oft kommt auch *n* vor. Häufige Formen sind *m b*, *c*, *e*, *s*, *q*, *r*, *v*, *u*, seltenere *y* und *t* und noch seltener ist *o*. Zahlreiche Höhlungen kommen oft auf den {111}-Flächen vor, welche häufig treppenförmig ausgebildet sind. Die Treppen bestehen aus Flächen, welche bald zu den Polkanten von {111}, bald zu den Basiskanten von {011} und {101} oder endlich von {131} und {311} parallel sind. Sporadisch auf den Wänden der Klüfte der schwefelhaltigen Gesteine hat Verf. sehr kleine, grüngelbe, vollkommen durchsichtige Krystalle gefunden, welche kein Wasser enthalten und nicht so zerbrechlich wie die vorher beschriebenen sind. Sie zeigen die Formen *pnmcbsye*. Alle Flächen mit Ausnahme von *c* sind eben. Diese Krystalle wurden auch in der östlichen Fumarolengruppe angetroffen, wo β-Schwefel reichlich vorkam.

β-Schwefel kommt auf Vulcano häufig vor; seine Krystalle finden sich in den Höhlungen eines weißlichen, zerbrechlichen, stark zersetzten Gesteins. Zur Zeit ihrer Bildung sind sie plastisch. Sie erreichen eine maximale Größe von 8—10 mm. Die Krystalle sind sehr flächenreich, sodaß sie oft ein kugeliges Aussehen erhalten. Verf. beobachtete folgende Formen: {100}, {110}, {210}, {011}, {111}, $\{\bar{1}11\}$, {001}, welche am β-Schwefel schon bekannt waren, und die neuen: {101}, $\{\bar{1}01\}$, {210}, {120}, {201}, $\{\bar{2}01\}$, {102}, $\{\bar{1}02\}$, {012}, {021}, {112}, $\{\bar{1}12\}$, {121}, {121}, {301}, $\{\bar{3}01\}$, $\{\bar{3}02\}$, $\{\bar{1}03\}$, {310}, {130}, {122}, {211}, {311}, $\{\bar{1}22\}$, $\{\bar{2}11\}$, $\{\bar{3}11\}$, {212}, $\{\bar{2}12\}$, $\{\bar{3}12\}$, $\{\bar{4}12\}$, {221}, {321}, $\{\bar{2}21\}$, $\{\bar{3}21\}$, {013}, {031}. Letztere ist unsicher. Manchmal sind die Krystalle nach {100} tafelförmig, bisweilen sind sie nach *a* oder nach *b* verlängert. Einige Krystalle haben nahezu dieselbe Größe in der Richtung der drei Axen und endlich gibt es solche, welche nach {100} tafelförmig und nach [0$\bar{1}$1] verlängert sind. Eine häufige Kombination besteht aus den Formen {100} vorherrschend, {010}, {001}, {011}, {110}, {101}, $\{\bar{1}01\}$, {111}, $\{\bar{1}11\}$. Die Formen wurden durch die Zonen und die folgenden Winkel bestimmt:

	Grenze der Mess.:	Z.:	Mittel:	Berechnet:[1]
(001):(013)	—	1	17° 55′	18° 20′ 45″
:(012)	25° 44′—26° 33′	6	26 11	26 26 15
:(011)	44 30 — 45 36	11	44 56	44 51
:(021)	62 50 — 63 19	4	63 2	63 19

1) Für die Rechnungen hat Verf. das Axenverhältnis Mitscherlichs angewendet.

	Grenze der Mess.:	Z.:	Mittel:	Berechnet:
(001) : (031)	—	1	71° ca.	71° 28′ 30″
(100) : (310)	—	1	19 6	18 16 30
: (210)	26 45 — 26 57	2	26 51	26 21
: (110)	44 21 — 44 48	3	44 38	44 44
: (120)	—	1	63 26	63 13
: (130)	71 21 — 71 25	2	71 23	71 24 15
: (301)	—	1	18 ca.	17 43 30
: (201)	—	1	26 3	25 15 30
: (101)	41 50 — 42 18	4	42 11	42 0 40
: (102)	58 37 — 58 49	2	58 43	58 48
: (001)	82 55 — 84 33	9	84 2	84 14
: (311)	—	1	24 30	24 19 20
: (211)	—	1	33 33	33 42 45
: (111)	51 41 — 51 55	4	51 46	51 52
: (122)	—	1	66 30 ca.	66 49
: (212)	—	1	45 32	45 12
: (112)	61 30 — 61 33	2	61 31½	61 33 30
: (012)	84 45 — 85 12	5	85 1	84 50 20
: (321)	—	1	35 ca.	35 33
: (221)	—	1	46 21	46 32
: (121)	—	1	64 ca.	63 35 30
: (021)	87 8 — 87 24	2	87 16	87 24 45
: $(32\bar{1})$	—	1	36 19	37 22 40
: $(22\bar{1})$	49 2 — 49 16	2	49 9	49 23
: $(12\bar{1})$	67 51 — 68 6	2	67 58½	67 53 30
: $(02\bar{1})$	92 34 — 93 0	2	92 47	92 35 15
: $(31\bar{1})$	25 ca. — 25 39	2	25 20 ca.	25 47
: $(21\bar{1})$	—	1	36 46	36 24 25
: $(11\bar{1})$	57 31 — 57 41	2	57 36	57 17
: $(12\bar{2})$	—	1	74 ca.	74 4 10
: $(01\bar{1})$	93 30 — 94 41	4	94 29	94 5
: $(41\bar{2})$	—	1	31 10	30 15
: $(31\bar{2})$	—	1	38 ca.	38 21
: $(21\bar{2})$	—	1	50 51	50 54 40
: $(11\bar{2})$	69 49 — 70 0	3	69 55	70 9
: $(01\bar{2})$	95 15 — 95 52	2	95 33½	95 9
: $(30\bar{1})$	—	1	19 ca.	18 52
: $(20\bar{1})$	—	1	26 51	27 32 40
: $(30\bar{2})$	—	1	35 50	35 17 25
: $(10\bar{1})$	47 24 — 47 51	3	47 40	47 45 15
: $(10\bar{2})$	68 0 — 68 29	2	68 14½	68 1 15
: $(10\bar{3})$	77 11 — 78 ca.	2	77 35 ca.	77 10

Zwillinge kommen sehr häufig vor und meist besitzen sie das Aussehen eines Farnkrautblattes. Zwillingsebenen sind {011}, {012}, {100}.

γ-Schwefel. Siehe diese Zeitschr. **54**, 393.

Die Schwefelkrusten, welche den Boden in der Nähe der Fumarolen bedecken, bestehen aus faserigem Schwefel: die Fasern sind senkrecht zur Oberfläche, und unter dem Mikroskop sieht man, daß sie von zahlreichen,

rhombischen Krystallen gebildet sind. Vielleicht war ursprünglich die β-Modifikation anwesend. Perlförmigen Schwefel nennt Verf. die kleinen Kügelchen und die Schwefeltropfen (Durchmesser 1—2 mm), welche die Wände einiger Höhlungen bekleiden.

Ref.: R. Zambonini.

25. A. Pelloux (in Bordighera): **Connellit von Arenas (Insel Sardinien)** (Annali Museo Civico di Storia Naturale di Genova 1912 (3[a]), 5, 205—208).

In einer Stufe von Arenas, welche aus einer Quarzmasse mit zahlreichen Fahlerzkrystallen besteht, welche mehr oder weniger unter Erhaltung ihrer Form in Bindheimit umgewandelt sind, hat Verf. zwei Drusen beobachtet. Die eine zeigt Quarzkrystalle, auf welchen Cerussit und sehr kleine, aber deutliche Spangolitkrystalle sitzen. Die zweite Druse ist dagegen durch Azuritkrystalle bekleidet, auf welchen Spangolitkryställchen, sowie Rosetten sitzen, welche aus den divergierenden Nadeln eines tiefblauen Minerals gebildet sind. Hier und da kommt Fluorit in Krystallen $\{100\}$ $\{110\}$ und wenig Linarit vor.

Das blaue Mineral ist Connellit, welcher bis jetzt in Italien nicht beobachtet worden war. Seine Krystalle erreichen nur $\frac{1}{4}$ mm Länge, sie zeigen die Formen $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$ und $\{11\bar{2}1\}$, Letztere ist neu. Eine Reihe ziemlich guter Messungen ergab:

$(11\bar{2}1):(11\bar{2}0) = 23^\circ 16'$ gem., $23^\circ 23'$ ber. mit $c = 1,1562$ (Maskelyne
$20\ 28$ » » $c = 1,3392$ (Penfield)

Durch Vergleich mit Flüssigkeiten von bekanntem Brechungsindex fand Verf. $\omega = 1,735$, $\varepsilon = 1,758$, $\varepsilon - \omega = 0,023$. Härte etwas höher als 2; Pulver grünblau. Die chemischen Eigenschaften stimmen mit jenen des Connellit überein.

Ref.: F. Zambonini.

26. Derselbe: Über einige Mineralien aus dem Maddalena-Archipel (Sardinien) (Ebenda, 273—281).

Verf. beschreibt einige Mineralien, welche aus den Granitgruben des Maddaena-Archipels stammen. Sie kommen im Pegmatit vor.

Pyrit. Dieses Mineral bildet Überzüge auf den Wänden der Klüfte, sowie mehr oder weniger umgewandelte Krystalle im Gestein selbst. Es ist häufig von Epidot, seltener von Chabasit begleitet; zusammen mit dem Pyrit kommt auch Bleiglanz in Spuren vor.

Die Pyritkrystalle von Cala Francese zeigen die Formen $\{111\}$, $\{100\}$, $\{210\}$, fast immer isoliert; merkwürdig sind einige nach einem Flächenpaar von $\{111\}$ tafelförmige Krystalle. Ein Würfel erreicht 1 cm Kantenlänge: gewöhnlich messen die Krystalle nur 1—5 mm.

Bleisulfoantimonit. Es war nicht möglich, ein faseriges, stahlgraues Mineral näher zu bestimmen, welches in einer Stufe den Pyrit begleitet, und *Pb*, *S*, *Sb* enthält. Härte 2—3.

Hämatit. Bei Cala Francese kommen Eisenglimmer und Eisenrose vor; häufiger bildet der Hämatit, zusammen mit einem farblosen Chlorit einen pfirsichblütenroten bis rötlichbraunen Überzug, welcher den Pegmatit und die Drusenmineralien bedeckt.

Magnetit. Er bildet kleine makroskopische Massen, welche häufig auch Eisenglimmer enthalten.

Der Calcit scheint sehr selten zu sein und zeigt sich nie in Krystallen; im spätigen Calcit sind bisweilen kleine Massen und Nadeln von Epidot eingewachsen.

Apatit. Deutliche, makroskopische Krystalle sind sehr selten. Ein farbloses Kryställchen mit einem Durchmesser von 1,5 mm saß auf einer $\{001\}$-Fläche eines Bavenoer-Zwillings von Mikroklinperthit. Die beobachteten Formen sind, nach ihrer Größenordnung eingereiht, folgende: $\{10\bar{1}1\}$; $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}1\}$; $\{10\bar{1}2\}$; $\{20\bar{2}1\}$.

Zirkon. Braungraue, 1 mm lange Zirkonkrystalle, welche auf dem Pegmatit in der Nähe von Chabasitgruppen saßen, waren nach c verlängert und zeigten die Kombination $\{100\}$ $\{111\}$.

Epidot. Dieses bei Cala Francese häufige Mineral ist manchmal in den Quarz- und Feldspatkrystallen eingeschlossen. Meist bedeckt es aber die Klüfte, sowie die Mikroklin- und Quarzkrystalle. Bisweilen ist der Epidot von Hyalith bedeckt. Eine Stufe zeigt eine 3 cm dicke Epidotschicht; der Epidot ist, wie es auch an anderen Stufen der Fall ist, von Orthit begleitet. Nur einmal wurde der Epidot in den Stufen gefunden, welche aus der Insel Caprera stammen; er bildete grasgrüne Büschel auf dem Quarz und dem Feldspat. Die Krystalle sind nach b verlängert (in dieser Richtung erreichen sie selbst 10 mm) und schlecht ausgebildet. Beobachtete Formen: $\{001\}$, $\{100\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{\bar{1}11\}$; $\{\bar{1}01\}$ ist sehr selten. Spez. Gewicht 3,420. Auf einem Quarzkrystall von Cala Francese hat Verf. sehr kleine Kügelchen gefunden, welche aus grünlichweißen Epidotnädelchen bestehen.

Heulandit. (Von Lovisato schon 1903 als solcher bestimmt.) Kleine, auf dem Mikroklin und dem Quarz sitzende Krystalle, welche teilweise von Epidotnädelchen durchspickt sind; gelber Chabasit und Eisenglimmer begleiten sie. Die Heulanditkrystalle erreichen bis 4 mm nach b und zeigen die Formen $b\{010\}$, $c\{001\}$, $t\{201\}$, $s\{\bar{2}01\}$, $m\{110\}$. Sie sind nach b prismatisch ausgebildet Spez. Gewicht 2,249. Das Mineral enthält ein limonitisches Pigment und erscheint daher honiggelb. Ebene der optischen Axen $\{001\}$; $2E$ wechselt zwischen $49^\circ 50'$ und 77°; $\beta = 1,50$ etwa.

Laumontit. Verf. hat gut ausgebildete Krystalle beobachtet, welche immer $\{110\}$ und $\{\bar{2}01\}$ zeigen. Auf einer Stufe waren die weißen Krystalle 10 mm lang und 1 mm dick; in einer kleinen Druse von gelbem Chabasit fand Verf. 1 mm lange, nahezu durchsichtige Kryställchen.

Ref.: F. Zambonini.

27. A. Pelloux (in Bordighera): **Variscit vom Sarrabus (Insel Sardinien)** (Annali del Museo Civico di Storia Naturale di Genova 1912 (3^a), 5, 470—472).

Dieses bisher in Italien noch nicht gefundene Mineral wurde bei Gennarella, Gemeinde Villaputzo, gesammelt. Es kommt in einem kleinen Block vor, welcher an der Oberfläche gefunden wurde; das Mineral findet sich aber auch in Äderchen und Knoten im schiefrigen Gestein, auf welchem der Block lag.

Der Variscit besitzt variolitische Struktur, muscheligen Bruch und sehr hellgrüne Farbe, welche nur an wenigen Stellen grasgrün wird. Härte 4; spez. Gewicht 2,47. Eine Analyse ergab: P_2O_5 42,27, Al_2O_3 33,29, Fe_2O_3 1,71, H_2O 23,11, Sa = 100,38. Das Mineral war ein wenig verändert; Verf. hat auch gelbliche Varietäten beobachtet, welche noch stärker umgewandelt waren.

Ref.: F. Zambonini.

28. E. Manasse (in Siena): **Petrographische und mineralogische Untersuchungen über den Monte Arco (Insel Elba)** (Atti Società Toscana di Scienze Naturali. Memorie. 1912, 28, 118—189).

Der Monte Arco liegt an der östlichen Seite der Insel Elba, zwischen den Tälern von Ortano und von Terranera, etwa 4 km nördlich von Rio Marina und 8 km südlich von Capo Calamita. Der Berg besteht aus zahlreichen Gesteinsbildungen, welche Verf. eingehend beschrieben hat. Eisenerzgänge, von Mangan-, Blei- und Kupfererzen begleitet, finden sich zwischen den präsilurischen, schiefrigen Gesteinen, welche das Liegende bilden, und den marmorartigen Kalksteinen des Hangenden. Diese Gänge kommen in einer der Küste parallelen Zone vor, welche etwa 1 km lang ist und die Richtung $N-S$ besitzt; sie sind von mächtigen, bisweilen schiefrigen Zonen begleitet, welche vorwiegend aus Hedenbergit, Liëvrit und Epidot bestehen. Zur Zeit des Besuchs des Verf. waren vier Lager in Ausbeutung begriffen; sie werden mit den Namen Centrale, Trefolone, Santi, Nord unterschieden. Am Centrale-Lager kommt hauptsächlich ockeriger und dichter Limonit vor, ferner Magnetit, etwas Hämatit und spärlich Göthit. Diese Mineralien bilden den obersten Teil einer mächtigen Markasitmasse, welche von Pyrit und Magnetkies begleitet ist. Verf. hat auch Adern von manganhaltigem Ocker gesehen.

Limonit ist auch das Hauptmineral des Lagers Trefolone, seltener ist der Magnetit. Eisenkies und Manganerze fehlen nicht. Das Lager Santi enthält fast ausschließlich Limonit; Magnetit und Hämatit fehlen, während Magnetkies, Misspickel und besonders Pyrit ziemlich verbreitet sind. Am Lager Nord kommen ockerige Eisen-Manganerze, etwas Limonit, reichlicher Pyrit, Markasit, Bleiglanz und Bornit vor. Oberflächlich hat Verf. zahlreiche interessante Mineralien (Sulfate, Carbonate, Oxalate und gelartige Substanzen) gefunden. Das reichliche Vorkommen der Sulfide stützt nach Verf. die Ansicht Lottis, nach welchem alle Eisenerzlagerstätten der Insel Elba aus in der Tiefe liegenden Sulfiden entstanden sind. Die Abhandlung des Verf. zerfällt in einen petrographischen und einen mineralogischen Teil, wir werden nur über den letzteren referieren.

Magnetkies. Dichte Massen mit blättriger oder körniger Struktur, Bronzefarbe und Metallglanz; an der Luft wird die Farbe bräunlich. Das Pulver ist schwarz. Härte etwa 4; spez. Gewicht 4,56. Bisweilen ist das Mineral innig mit Pyrit gemengt. Die Analyse ergab folgende Zahlen, welche zur Formel Fe_5S_6 führen: Fe 59,02, S 39,33, CaO, MgO Spuren, in HCl unlöslich 0,61, Sa. = 99,56.

Eisenkies. Er ist, wie schon gesagt, sehr verbreitet. Häufig zeigen die Limonitknollen einen Kern, welcher aus vielen Pyritwürfeln besteht; in den weißen Marmorn kommen auch unzersetzte Pyritpentagondodekaëder vor. Der Eisenkies ist immer etwas kupferhaltig.

Markasit. Er ist nie rein, sondern enthält immer kleine Blei- und Kupfermengen. Bei seiner Zersetzung entstehen Melanterit, Fibroferrit, Copiapit usw.

Misspickel wurde nur am Lager Santi gefunden. Dichte Massen mit blättriger Struktur und weißlich-grauer Farbe. Härte 5—6; spez. Gewicht nicht ganz reiner Stücke 5,78. Die Zusammensetzung stimmt mit der berechneten überein: in HNO_3 unlöslich 1,49, Fe 33,28, Co 0,48, As 46,98, S 18,74, Sa. = 100,97.

Bleiglanz wurde zusammen mit den ockerigen Eisenmanganerzen im Lager Nord gefunden. Er ist blätterig und zinkhaltig. (96,45% PbS und 3,55% ZnS).

Bornit wurde ebenfalls im Lager Nord gefunden. Kleine Massen, welche mit Limonit und Malachit innig gemengt sind.

Hämatit. Kleine, unvollkommene Kryställchen mit stark gekrümmten Flächen; Eisenglimmer kommt auch vor.

Opal. Er begleitet den Limonit im Lager Centrale, und ist nahezu durchsichtig, bisweilen durch ein eisenhaltiges Pigment rötlich gefärbt. Die Analyse ergab: H_2O 4,86, SiO_2 90,88, Fe_2O_3 4,14, Sa. = 99,88.

Goethit. Siehe diese Zeitschr. **54**, 307.

Limonit. Verf. hat dichte, gelbliche, braungelbe oder bräunliche, sowie auch ockerige, gelbliche oder rötlichgelbe Varietäten, ferner stalaktitische Massen und schwarzen, pechähnlichen Stilpnosiderit gefunden. Der rötlichgelbe, ockerige Limonit enthält nur 12,86% H_2O, während der Stilpnosiderit der Formel $H_6Fe_4O_9$ nach zusammengesetzt ist, wie aus folgender Analyse hervorgeht: H_2O 14,20, SiO_2 2,57, Fe_2O_3 83,16, CaO, MgO Spuren, Sa. = 99,93.

Malachit. In einem schwammigen Limonit vom Lager Nord hat Verf. sehr schöne, grüne, krystallinische Malachitkrusten gefunden; dieses Mineral begleitet auch den Bornit.

Wad (?). Die Eisenmanganerzgänge, welche besonders im Lager Nord entwickelt sind, bestehen aus einem weichen, schwarzbraunen ockerigen Gemenge von Eisen- und Manganoxyden und -hydroxyden; Kalkspat ist auch anwesend. Verf. hat ein solches Gemenge, welches er als Wad betrachtet, analysiert.

Jarosit. Siehe diese Zeitschr. **54**, 307.

Gyps. Er ist wenig verbreitet und bildet korrodierte und gewundene Blätter, welche den stark in Limonit umgewandelten Markasit am Kontakt mit den Marmoren bedecken.

Melanterit. Siehe diese Zeitschr. **54**, 205.

Fibroferrit. Siehe diese Zeitschr. **54**, 208.

Copiapit. Siehe diese Zeitschr. **54**, 205.

Glockerit. Im Cantiere Centrale findet sich eine Pyritmasse, welche von einem amorphen, ockerigen oder stalaktistischen, rötlichbraunen oder pechschwarzen Mineral bedeckt ist, welches in Limonit übergeht. Dieses Mineral enthält 1,32% SO_3, und Verf. betrachtet es als eine Mischung von Glockerit und Limonit.

Magnetit. Blätterige oder körnige Massen, sowie sehr kleine Krystalle $\{111\}$, $\{110\}$; die $\{111\}$-Flächen sind parallel zu den Kombinationskanten mit $\{110\}$ gestreift. Verf. hat auch einige Zwillinge nach $\{111\}$ gefunden.

Apatit. Dieses Mineral kommt in den Quarzturmalingängen vor, welche die untere, metamorphisch-schieferige Formation vom Monte Arco durchsetzen. Die Analyse ergab: Unlöslich 0,56, CaO 54,86, P_2O_5 42,23, Cl 0,31, F 2,27, Sa 100,53 — O äq F_2 1,09 = 99,44.

Turmalin. In den aplitischen und pegmatitischen Gesteinen, sowie in den Turmalinquarzschiefern und in den metamorphischen Schiefern kommen Turmalinkonzentrationen vor, welche aus Aggregaten von schwarzbraunen, prismatischen Kryställchen bestehen. Spez. Gewicht 3,12. Einige Krystalle sind vielfarbig. Der Pleochroismus ist meist ω = braunrötlichgelb, ε = sehr hellgelb, nahezu farblos, bisweilen hat man ω = braungelb, ε = sehr hellrosa bis farblos; nur an kleinen Zonen ω = intensivblau, ε = sehr hellblau bis nahezu farblos. Die Analyse ergab die unter I stehenden Zahlen, aus welchen Verf. die Bruttoformel $16SiO_2 . 4B_2O_3 . 9Al_2O_3 . 3FeO . 4MgO . Na_2O . 3H_2O$ berechnet. Auf Grund der

Aluminiumborkieselsäure von Penfield und Foote wird diese Formel so geschrieben: $H_2Na_2Fe_3Mg_4Al_6(Al_3[BOH]_2Si_4O_{19})_4$. Diese Formel verlangt aber eine größere Wassermenge als die gefundene.

Ilvait. Am Kontakt zwischen den Eisenerzlagerstätten und den darüberliegenden Marmoren findet sich der Ilvait, zusammen mit hedenbergitischem Pyroxen und Epidot. Der Ilvait bildet krystallinische, dichte, schwarze Massen, seltener nicht sehr vollkommene Krystalle {110}, {120}, {010}, {101}, {111}. Härte = 6; spez. Gewicht 3,95. Die Analyse ergab die unter II stehenden Zahlen.

Epidot. Er ist am Monte Arco nicht sehr verbreitet und mit Ilvait und Pyroxen so innig gemengt, daß es unmöglich ist, ihn zu isolieren. An der Punta delle Cannelle kommt aber der Epidot reichlicher vor und bildet auch einen dichten Epidosit, welcher durch Epidotkryställchen inkrustiert ist; diese sind von Kalkspat begleitet. Die Krystalle sind nach b verlängert, selten kommen Zwillinge nach {100} vor. Ziemlich dicke Schliffe zeigen deutlichen Pleochroïsmus, $\mathfrak{a}$ = farblos, $\mathfrak{b}$ = grünlichgelb, $\mathfrak{c}$ = gelb. $c:\mathfrak{a} = 2^\circ$. Härte = 6; spez. Gewicht 3,29. Die Resultate der Analyse sind unter III wiedergegeben. Das Verhältnis $Fe_2O_3 : Al_2O_3$ ist = 1 : 3,09.

Hedenbergit ist das häufigste Eisenkalksilikat. Es handelt sich um eine blätterigfaserige oder radialfaserige Varietät von ziemlich dunkelgrüner Farbe, welche manchmal aber hellgrün wird. Härte etwa 5; spez. Gewicht 3,50. Aus den krystallinischen Massen treten bisweilen unvollkommene Krystalle hervor, welche die Formen {110}, {100} und {010} zeigen. In den Dünnschliffen ist dieser Pyroxen hellgrün ohne deutlichen Pleochroïsmus: $c:\mathfrak{c} = 44^\circ$ ca. Nur ausnahmsweise hat Verf. Zwillinge nach (100) gesehen. Der Hedenbergit vom Capo d'Arco ist häufig chloritisiert und dann heller gefärbt. Selten sind Umrandungen durch einen auf Kosten des Pyroxens entstandenen Aktinolith, welcher sich in eine schuppige, grüne, Chlorit-serpentinartige Substanz umwandelt. Die Zusammensetzung (siehe unter IV) ist jene eines typischen Hedenbergit.

Amianth. Dieses Mineral findet sich in ziemlich bedeutender Menge zusammen mit Mizzonit und Quarz in den schon erwähnten Gängen von ockerigen Eisenmanganerzen. Die Fasern sind durch Limonit etwas verunreinigt und daher etwas gelblich. Die Analyse (V) ergab die Zusammensetzung eines typischen Tremolit.

	I.	II.	III.	IV.	V.
H_2O	1,93 [1])	2,73	1,95	0,68	1,92
F	Spuren	—	—	—	—
SiO_2	36,09	29,61	36,51	48,05	54,65
Al_2O_3	34,43	0,63	24,50	1,61	} 1,59
Fe_2O_3	—	19,81	12,38 [4])	—	
FeO	8,58 [2])	33,78	—	26,14 [2])	—
MnO	Spuren	0,51	—	1,15	—
CaO	0,53	13,23	24,34	20,40	14,21
MgO	5,60	Spuren	0,45	1,34	25,98
K_2O	0,35	—	—	—	0,21
Na_2O	2,09	—	—	—	1,19
B_2O_3	10,40 [3])	—	—	—	—
	100,00	100,30	100,13	99,37	99,75

1) Berechnet aus dem Glühverlust, unter der Annahme, daß das zweiwertige Eisen sich vollständig in dreiwertiges Eisen umgewandelt hat.

2) Fe_2O_3 wurde nicht bestimmt.

3) Aus der Differenz von 100 bestimmt.

4) FeO nicht bestimmt.

Mizzonit. Siehe diese Zeitschr. **52**, 309.

Halloysit. In den Magnetit-Limonitmassen vom Lager Centrale hat Verf. eine schöne, weiße Halloysitvarietät gefunden, welche hier und da kleine Flecken und dünne Äderchen von schwarzen Manganoxyden und -hydroxyden zeigt. An Ort und Stelle ist das Mineral weich und feucht; an der Luft wird es härter und nimmt ein seifenähnliches Aussehen und einen muscheligen Bruch an. Es ist undurchsichtig, aber im Wasser wird es nahezu durchsichtig, läßt Gasblasen entweichen und wird einer Gelatine ähnlich. Härte zwischen 1 und 2; spez. Gewicht. 2,16. Optisch isotrop. Die chemische Zusammensetzung des an der Luft getrockneten Minerals ist folgende: H_2O 26,72, SiO_2 39,17, Al_2O_3 34,20, CaO Spuren, Sa. 100,09. In einem Exsikkator mit H_2SO_4 zeigt der Halloysit vom Capo d'Arco nach 3—4 Stunden einen Gewichtsverlust von 8,94 %, welcher nach 96 weiteren Stunden nicht zunimmt. Das so teilweise entwässerte Pulver nimmt an feuchter Luft rasch das entwichene Wasser und noch mehr wieder auf. Der Glühverlust beträgt bei 120° 11,54 %, bei 160° 12,66 %, von 250° bis 400° hat Verf. keine Zunahme des Gewichtsverlustes beobachtet. Nach Verf. ist das unter 250° entwichene Wasser als adsorbiert zu betrachten, der Rest ist Konstitutionswasser und, wie schon Le Chatelier gefunden hat, entspricht die Zusammensetzung des bei 250° erhitzten Minerals der Formel des Kaolinit. Der Verf. hat auch die Entwässerung des Kaolinit von Tolfa untersucht und folgendes gefunden:

Gesamtwasser 14,98 %

Gewichtsverlust über konz. H_2SO_4		Gewichtsverlust bei zunehmender Temp.	
nach 10 St.	0,10 %	bei 115°	0,19 %
40 »	0,66	155	0,69
64 »	0,95	195	0,77
114 »	0,95	250	0,92
234 »	0,91	295	0,90
300 »	0,95	350	0,92
		oberhalb 400	0,90
		durch Glühen	14,98

Die Formel $H_4Al_2Si_2O_9$ verlangt 13,91 % H_2O. Dieses Verhalten ist, wie Verf. bemerkt, genau jenes der vom Ref. (diese Zeitschr. **49**, 78) untersuchten Mineralien, welche vollständig oder nahezu vollständig Konstitutionswasser enthalten.

Samoit. Zusammen mit Halloysit und Chrysokoll kommt ein Mineral vor, welches das Aussehen einer gehärteten Gallerte besitzt. Es ist amorph, mit submuscheligem Bruch; die Farbe ist nicht gleichförmig, grünlich, hellhimmelblau oder weiß. Härte = 3 ca.; spez. Gewicht 2,08. Durch HCl vollkommen zersetzt, unter Abscheidung einer Kieselgallerte. Die Analyse ergab: H_2O 29,64, SiO_2 32,79, Al_2O_3 34,59, CaO 1,56, MgO 0,50 CuO Spuren, Sa. = 99,08. Das Mineral stimmt also gut mit dem Samoit von Upolu überein. Nach Verf. ist der Elbaner Samoit nicht, wie Groth glaubt, ein Kaolin mit einem größeren H_2O-Gehalt, wie dies für den Halloysit der Fall ist, sondern vielmehr ein Hydrogel, d. h. eine Adsorptionsverbindung. Die Entwässerungsversuche gaben folgende Resultate:

Gewichtsverlust über konz. H_2SO_4			bei zunehmender Temp.	
nach $1\frac{1}{2}$	St.	0,09%	bei 115°	12,27%
$2\frac{1}{2}$	»	0,17	160	14,35
16	»	3,39	200	16,98
23	»	3,96	260	20,59
33	»	4,94	295	22,29
48	»	6,79	340	22,76
115	»	7,12	430	23,41
170	»	7,33		
230	»	7,33	durch Glühen	29,64

Das Wasser entweicht also kontinuierlich und das Verhalten des Samoit ist von jenem des Halloysit ganz verschieden.

Chrysokoll. Dieses Mineral kommt spärlich am Cantiere Centrale Lager zusammen mit anderen Kolloiden und besonders mit Halloysit und Samoit vor; es ist erdig oder dicht, von grüner oder bläulichgrüner Farbe.

Oxalit (Humboldtin). Siehe diese Zeitschr. **52**, 307.

Ref.: F. Zambonini.

29. G. D'Achiardi (in Pisa): **Anthophyllit von S. Piero in Campo (Insel Elba)** (Processi verbali Società Toscana di Scienze Naturali 1912, 48—52).

In der Magnesitgrube von Grotta d'Oggi hat Verf. ein Gesteinsstück gefunden, welches aus einem faserigen, seidenglänzenden, lachsroten Mineral besteht. Unter dem Mikroskop hat Verf. das Mineral als einen rhombischen Amphibol erkannt; die Verlängerungsrichtung ist positiv; optische Axenebene $\{010\}$; spitze, negative Mittellinie $\mathfrak{a}$. $\gamma - \beta = 0{,}0065$, $2E = 129° 30'$ und daher $2V = 67°$ etwa (β wurde $= 1{,}64$ angenommen). Als Beimischungen enthält das Mineral nur selten Magnetit, Spinell, Talk und Serpentin. Spez. Gewicht 2,95; Härte 4,5—5. Vor dem Lötrohre schmilzt das Mineral schwer. Die Analyse ergab: SiO_2 58,75, Al_2O_3 1,27, FeO 5,60, MgO 31,53, Na_2O 0,51, H_2O unter 110° 0,25, H_2O (Glühverlust) 1,70, Sa $=$ 99,61.

Verf. vergleicht die Eigenschaften des Elbaner Anthophyllit mit jenen des Valleit und des typischen Anthophyllit und findet, daß das von ihm untersuchte Mineral sich mehr dem Valleit nähert.

Ref.: F. Zambonini.

30. P. Aloisi (in Pisa): **Tremolit vom Monte Perone (Insel Elba)** (Ebenda, 62—65).

Am Monte Perone, östlich vom Poggio, hat Verf. mächtige Peridotite gefunden, welche am Serrone della Settima Äderchen eines grünlichweisen Amphibols mit faseriger oder radialfaseriger Struktur zeigen. Sehr feine Amphibolfasern finden sich auch im Gesteine selbst, und große Amphibolblätter hat Verf. am Gipfel des Monte Perone gesammelt, wo sie aber keine Äderchen bilden.

Dieser Amphibol ist monoklin (bisher war am Monte Capanne Anthophyllit gefunden worden); die Doppelbrechung ist negativ; optische Axenebene (010); $2E$ sehr groß; $c:\mathfrak{c} = 16°$ und manchmal 18°. Eine Analyse ergab: H_2O 2.54, SiO_2 54,21, Al_2O_3 0,74, FeO 2,22, CaO 13,56, MgO 24,86, Na_2O 1,10, K_2O 0,35, Sa. $=$ 99,58. Es handelt sich also um einen Tremolit, welcher nach Verf. aus dem Olivin entstanden ist; der Bildungsprozeß soll der pilitischen Umwandlung Beckes analog sein.

Ref.: F. Zambonini.

31. P. Aloisi (in Pisa): **Cerussit und Anglesit von Rosseto (Insel Elba)** (Processi verbali Società Toscana di Scienze Nat. 1912, 43—48).

Auf dem Bleiglanz von Rosseto hat Verf. Cerussit- und Anglesitkryställchen gefunden, welche einer goniometrischen Untersuchung unterworfen wurden.

Zwei einfache Cerussitkrystalle zeigen die Kombination $\{111\}$ $\{021\}$ $\{110\}$; die zwei ersten Formen herrschen vor. Ein Zwilling nach (110) besitzt die Formen $\{111\}$, $\{021\}$?, $\{010\}$?, $\{110\}$, und hat ein quarzähnliches Aussehen.

Der Anglesit ist von erdigem Massicot begleitet; seine Krystalle sind nach b verlängert und zeigen häufig nur $\{100\}$, $\{110\}$, $\{102\}$, bisweilen auch $\{111\}$, $\{122\}$, $\{011\}$. Einmal wurde eine lineare $\{h0l\}$-Fläche beobachtet, welche mit (100) einen Winkel von $85^\circ 13'$ bildet und sich der Form $\{1.0.22\}$ Sellas nähert ($(100):(1.0.22) = 85^\circ 44'$ ber.). Ein nach b verlängertes Kryställchen, welches an beiden Enden dieser Axe zerbrochen ist, scheint einen Zwilling nach (106) darzustellen. Verf. fand:

	gemessen	berechnet
$(102):(\underline{\bar{1}0\bar{2}})$ =	$70^\circ 39'$ gemessen	$70^\circ 37'$ berechnet
$(\bar{1}02):(\underline{10\bar{2}})$ =	132 5 »	131 49 »
$(100):(\bar{1}00)$ =	31 38 »	30 36 »

Die Fläche (100) ist aus ihrer normalen Lage verschoben, weil $(100):(102) = 49^\circ 16'$, während der berechnete Wert $50^\circ 36\frac{1}{2}'$ ist. Jedenfalls betrachtet Verf. sein Zwillingsgesetz nur als wahrscheinlich.

Ref.: F. Zambonini.

32. E. Artini (in Mailand): **Petrographische Beobachtungen über einige Phosphatgesteine aus Palästina** (Atti Società Ital. di Scienze Naturali. Mailand 1912, **50**, 349—364).

Verf. hat einige Phosphatgesteine aus dem bekannten Vorkommen, 10 km von Es Salt, in Palästina, sehr sorgfältig untersucht. Von mineralogischem Interesse ist die Feststellung, daß das phosphathaltige Mineral der genannten Lokalität Fluorapatit ist, wie aus den Brechungsexponenten, $\omega = 1,633$, $\varepsilon = 1,629$; $\omega = 1,634$, $\varepsilon = 1,630$, und aus der Doppelbrechung 0,004 hervorgeht. Verf. hat aber gefunden, daß dieser Apatit sehr wahrscheinlich auch eine sehr kleine CO_2- und H_2O-Menge enthält, was verhindert, das Mineral zum Francolit zu stellen. Der Fluorapatit ist von violettem Fluorit begleitet, was den hohen Fluorgehalt des Gesteins erklärt. Einige Proben bestehen aus einem amorphen Phosphat, welches Verf. als einen Fluorcollophanit betrachtet, welcher eine dem Fluorapatit nahestehende Zusammensetzung besitzen muß. $n = 1,630$ (Na). Dieser Wert ist viel höher als der von Lacroix angegebene.

Ref.: F. Zambonini.

XVI. Über Krystallstruktur (II).

Von

A. Schoenflies in Frankfurt a. M.

(Mit 22 Textfiguren.)

Die Ausführungen meines ersten Aufsatzes[1]) werden den Rahmen der Vorstellungen, die dem Krystallographen geläufig sind, kaum wesentlich überschritten haben; gehen sie doch über die Begriffswelt der Bravaisschen Theorie nicht sonderlich hinaus. Eine Ausnahme allgemeiner Art bildeten nur die Begriffe der Gruppe und des Fundamentalbereichs; aber auch sie fanden bisher wesentlich nur auf Tatsachen einfacherer Art Anwendung. Die Gruppe war nichts anderes als die Gesamtheit der einem Punktsystem und seiner Struktur zukommenden Deckoperationen. In ihnen kommt der Symmetriecharakter der Struktur zum Ausdruck, und gerade dieser Symmetriecharakter bestand in allen betrachteten Fällen in der Existenz von Symmetrieelementen einfachster Art; nämlich in Drehungsaxen, Symmetrieebenen und Symmetriezentren.

Bekanntlich gibt es aber auch regelmäßige Strukturen von allgemeinerem Bau, z. B. solche, zu deren Deckoperationen keine Drehungen, sondern nur Schraubungen gehören; und analoges gilt bei andern Strukturen von den Symmetrieebenen. Auf diese anschaulich etwas komplizierteren Strukturen sind daher die Resultate des ersten Teiles noch auszudehnen. Ich schicke dazu einige einfache Hilfssätze geometrischer Natur voraus.

§ 1. Geometrische Hilfssätze.

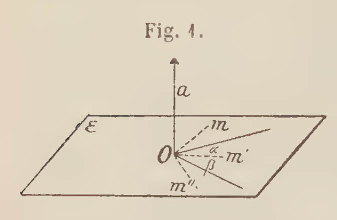
Die Symmetrieeigenschaften, die einer und derselben Krystallklasse zukommen, stehen bekanntlich in geometrischer Abhängigkeit voneinander. Besitzt z. B. eine Krystallklasse zwei Symmetrieebenen σ und σ_1, die durch eine Axe a gehen und einen Winkel α miteinander bilden[2]), so ist die Axe a von selbst eine Symmetrieaxe vom Winkel 2α. Formulieren

[1]) Diese Zeitschr. 1915, **54**, 545.

[2]) Natürlich vom Werte $\frac{1}{2}\pi$, $\frac{1}{3}\pi$, ...

wir denselben Satz für Deckoperationen, so lautet er folgendermaßen: Die Spiegelung an der Ebene σ und die Spiegelung an der Ebene σ_1 sind zusammen einer Drehung um die Schnittlinie $(\sigma\sigma_1)$ äquivalent, und zwar ist der Drehungswinkel doppelt so groß wie der Winkel der Ebenen σ und σ_1. Das heißt also, daß ein beliebiger Punkt m des Raumes an dieselbe Stelle gelangt, wenn er erst an der Ebene σ und dann noch an der Ebene σ_1 gespiegelt wird, oder wenn er nur um die Schnittlinie $a = (\sigma\sigma_1)$ um den Winkel 2α gedreht wird. In der Tat, wenn m (Fig. 1) durch Spiegelung an σ nach m' und dann durch Spiegelung an σ_1 von m' nach m'' kommt, so liegen m, m', m'' in derselben zu a senkrechten Ebene ε, und zwar so, daß Winkel $mOm'' = 2(\alpha + \beta)$ ist, wenn der Winkel $(\sigma\sigma_1) = \alpha + \beta$ ist.

Fig. 1.

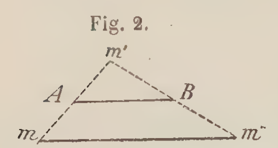


Sätze dieser Art sind es, die wir für das Folgende nötig haben, und die wir hier zunächst ableiten:

1. Die Folge von zwei Inversionen gegen die Punkte A und B ist äquivalent einer Schiebung von der Größe $2AB$.

Kommt nämlich (Fig. 2) ein Raumpunkt m durch die erste Inversion nach m', und dann durch die zweite Inversion nach m'', so ist A die Mitte von mm' und B die Mitte von $m'm''$, und es ist daher $mm'' = 2AB$ und zugleich parallel zu AB. Da nun m ein beliebiger Raumpunkt sein kann, so heißt dies, daß die Strecke mm'' für alle Raumpunkte dieselbe Länge und Richtung hat, und gerade dies ist die charakteristische Eigenschaft einer Schiebung.

Fig. 2.



1a. Die Umkehrung des Satzes lautet: Die Folge einer Inversion am Punkt A und einer Schiebung von der Größe τ ist äquivalent einer Inversion gegen einen Punkt B, der so liegt, daß $AB = \frac{1}{2}\tau$ und parallel τ ist.

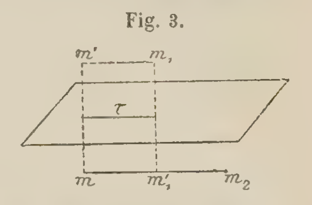
Der Beweis ergibt sich an der Hand der Figur 2 in der Weise, daß wir vom Punkt m' ausgehen. Dieser kommt durch Inversion gegen A nach m und dann durch Schiebung nach m''; andererseits kommt m' durch Inversion gegen B ebenfalls nach m''.

2. Wir wollen eine Spiegelung an einer Ebene, die mit einer Schiebung τ parallel zu dieser Ebene verbunden ist, eine Gleitspiegelung nennen, und τ ihre Gleitungskomponente (oder Schiebungskomponente). Dann gilt der Satz:

Die Folge von zwei Gleitspiegelungen an derselben Ebene ε und von derselben Gleitungskomponente τ ist einer Schiebung äquivalent, die nach Größe und Richtung gleich 2τ ist.

Zum Beweise unterwerfen wir (Fig. 3) irgend einen Raumpunkt m zunächst der ersten Gleitspiegelung; er kommt durch die Spiegelung nach m' und dann infolge der Schiebung τ von m' nach m_1. Die zweite Gleitspiegelung führt ihn analog von m_1 über m'_1 nach m_2. Dann sieht man wiederum unmittelbar, daß mm'_1m_2 eine Gerade ist, und daß mm_2 nach Richtung und Größe gleich 2τ ist, und der Satz ist bewiesen.

Fig. 3.



3. Nennen wir eine Schraubenaxe, wie üblich, n-zählig, wenn der zugehörige Drehungswinkel die Größe $\frac{2\pi}{n}$ hat, und ist t die zugehörige Schiebungskomponente längs der Axe a, so gilt der Satz:

Die n-malige Ausführung einer Schraubung um eine n-zählige Schraubenaxe a mit der Schiebungskomponente t ist äquivalent einer Schiebung von der Größe nt parallel zu a.

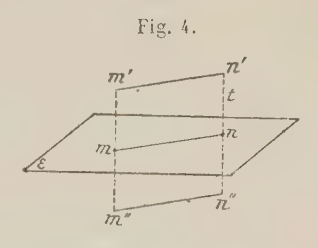
In der Tat ist ja die n-malige Wiederholung der Schraubung einer Drehung um den Winkel 2π nebst einer Schiebung von der Größe nt gleichwertig. Ein Raumpunkt m gelangt daher infolge der n Schraubungen in eine solche Endlage m_1, daß $mm_1 = nt$ und parallel zu a ist. Damit ist der Satz wieder bewiesen[1]).

4. Die Folge einer Spiegelung an einer Ebene ε und einer zu ε senkrechten Schiebung t ist eine Spiegelung an einer zu ε parallelen Ebene ε_1 im Abstand $\frac{1}{2}t$ von ε.

Man erkennt dies leicht folgendermaßen (Fig. 4):

Sei mn irgend eine in ε liegende Strecke. Die Spiegelung an ε läßt sie unverändert; die nachfolgende, zu ε senkrechte Schiebung t bringt sie in die Lage $m'n'$. Suchen wir jetzt umgekehrt, in welche Endlage die Strecke $m'n'$ durch Spiegelung nebst Schiebung übergeht. Die Spiegelung bringt sie nach $m''n''$, die dann folgende Schiebung nach mn. Es geht also mn in $m'n'$ und $m'n'$ in mn über; und dies ist genau das, was der Satz behauptet.

Fig. 4.



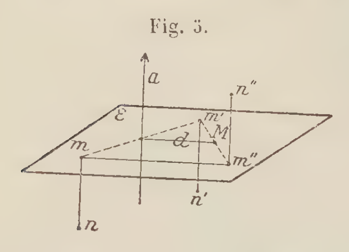
5. Sei a eine zweizählige Drehungsaxe, und M ein Punkt außerhalb a im Abstand d von a, dann gilt:

1) Dies stimmt damit überein, daß eine Drehung vom Winkel 2π keine eigentliche Ortsveränderung der Raumpunkte darstellt; es kommt ja hier immer nur der Effekt der Operationen in Betracht, und eine Drehung vom Winkel 2π führt jeden Punkt in seine Anfangslage zurück.

α) Eine Inversion an M und eine Drehung um a sind einer Gleitspiegelung äquivalent, deren Ebene ε zu a senkrecht ist und den Punkt M enthält.

Ist nämlich zunächst m ein Punkt von ε (Fig. 5), so gelangt er durch Drehung um a nach m', und dann durch Inversion an M nach m'', und es liegen auch m' und m'' in ε; ferner ist $mm'' = 2d$ und parallel zu d. Dies gilt für jeden Punkt von ε. Wird ferner n so gewählt, daß $mn \perp \varepsilon$ ist, so ist auch $m'n' \perp \varepsilon$ und ebenso $m''n''$, und dies heißt in der Tat, daß $m''n''$ aus mn durch Gleitspiegelung an ε mit der Gleitungskomponente $\tau = 2d$ hervorgeht.

Fig. 5.



Ist a eine zweizählige Schraubenaxe, so gilt analog:

β) Eine Inversion an M und eine Schraubung um a sind ebenfalls einer Gleitspiegelung an einer zu a senkrechten Ebene äquivalent.

Führen wir nämlich von der Schraubung um a zunächst nur die Drehung aus, so gilt der vorige Satz; Inversion und Drehung sind der Gleitspiegelung äquivalent, d. h. der Spiegelung an ε und der Gleitung von der Größe τ. Hierzu haben wir jetzt noch die Schiebung t längs a zu fügen. Diese nebst der Spiegelung an ε sind aber (gemäß Satz 4) der Spiegelung an einer Ebene ε_1 ($\| \varepsilon$) äquivalent; es resultiert also insgesamt eine Gleitspiegelung an ε_1 mit der Schiebungskomponente $\tau = 2d$.

6. Schließlich möge folgende an sich bekannte Tatsache erwähnt werden. Eine linksgewundene Schraubenlinie geht bei jeder Bewegung, beispielsweise bei Drehung um eine Axe, in eine ihr kongruente linksgewundene Schraubenlinie über. Dagegen geht sie durch Spiegelung oder Inversion in eine rechtsgewundene, ihr im übrigen gleiche Schraubenlinie über und umgekehrt. Dasselbe wird durch eine Gleitspiegelung bewirkt.

§ 2. Die Gruppe der Deckoperationen.

Der Begriff der Gruppe läßt sich ohne weiteres auf regelmäßige Punktsysteme allgemeinster Art übertragen; auch für sie soll die Gruppe aus der Gesamtheit der Deckoperationen bestehen, die das Punktsystem in sich überführen.

Diese Gruppe hat eine einfache evidente Eigenschaft, von der wir schon stillschweigend Gebrauch gemacht haben, die wir aber jetzt ausdrücklich nennen. Bezeichnen wir in Kürze irgend eine Deckoperation des Punktsystems durch $\mathfrak{U}$ und irgend eine andere durch $\mathfrak{V}$, so wird behauptet, daß das Punktsystem auch durch die Kombination von $\mathfrak{U}$ und $\mathfrak{V}$ in sich übergeht.

Ein ausführlicher Beweis kann folgendermaßen geführt werden: Sei μ irgend ein Punkt unseres Punktsystems, und sei μ' der Punkt, in den er infolge der Operation $\mathfrak{U}$ gelangt, so ist auch μ' nach Voraussetzung ein Punkt des Punktsystems. Ferner sei μ'' der Punkt, in den der Punkt μ' durch die Operation $\mathfrak{B}$ gelangt, so gehört ja auch μ'' dem Punktsystem an, und der Satz ist bewiesen. In der Tat gelangt μ durch die Kombination von $\mathfrak{U}$ und $\mathfrak{B}$ nach μ'' und damit wieder in einen Punkt des Punktsystems; und andererseits ist auch μ ein beliebiger Punkt des Punktsystems.

Hiervon machen wir die folgenden einfachen Anwendungen, die sich unmittelbar aus den in § 1 bewiesenen Sätzen ergeben.

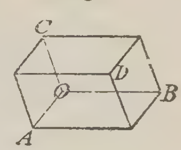
1. Enthält eine Gruppe eine Inversion am Punkt A und eine Inversion am Punkt B, so enthält sie auch die Schiebung, die nach Größe und Richtung gleich $2AB$ ist.

2. Enthält eine Gruppe eine Gleitspiegelung mit der Gleitungskomponente τ, so enthält sie auch die Schiebung, die nach Größe und Richtung gleich 2τ ist.

3. Enthält eine Gruppe eine n-zählige Schraubenaxe, deren Gleitungskomponente t ist, so enthält sie auch eine Schiebung, die nach Größe und Richtung gleich nt ist.

Nun sind bekanntlich unter den Deckoperationen eines Punktsystems stets auch Schiebungen enthalten, nämlich die Deckschiebungen des Raumgitters, mit dem das Punktsystem aufgebaut ist. Man sieht auch leicht, daß ihm andere Deckschiebungen nicht zukommen können. Die in den Sätzen 1, 2, 3 auftretenden Schiebungen sind deshalb notwendig Deckschiebungen des oben genannten Raumgitters. Für diese Deckschiebungen besteht aber der Satz, daß es für jede Richtung, längs deren überhaupt Deckschiebungen des Raumgitters existieren, auch eine kleinste Deckschiebung gibt; so ist beim Gitterparallelepipedon der Fig. 6 OA, OB, OC, OD die kleinste in seine Kanten bzw. seine Hauptdiagonale fallende Deckschiebung. Daraus folgern wir sofort, daß die in den Sätzen 1, 2, 3 auftretende Schiebung niemals kleiner sein kann als die kleinste Schiebung, die für die bezügliche Richtung in der Gruppe existiert. Oder aber:

Fig. 6.



4. Die in den Sätzen 1, 2, 3 betrachteten Deckoperationen (Inversionen, Gleitspiegelungen, Schraubungen) können einem regelmäßigen Punktsystem nur dann zukommen, wenn im ersten Fall $2AB$, im zweiten 2τ, im dritten nt eine in der Gruppe enthaltene Deckschiebung ist.

Insbesondere folgt hieraus, daß (gemäß Satz 1) der Abstand von zwei Symmetriezentren A und B und ebenso (gemäß Satz 2) die Schiebungskomponente einer Gleitspiegelung niemals kleiner sein kann als die

Hälfte einer zur Gruppe gehörigen Deckschiebung der gleichen Richtung.

Wie aus den Eigenschaften der Krystallklassen bekannt ist, bedingt eine zweizählige Axe und ein auf ihr enthaltenes Symmetriezentrum eine zur Axe senkrechte Symmetrieebene. Diesem Satz entspricht der folgende, allgemeinere, der sich aus den Sätzen 5α und 5β von § 1 ergibt:

5. Enthält eine Gruppe eine zweizählige Axe (Drehungsaxe oder Schraubenaxe) und ein nicht auf ihr liegendes Symmetriezentrum M, so enthält sie auch eine zur Axe senkrechte Ebene gleitender Symmetrie.

§ 3. Der Symmetriecharakter der Punktsysteme.

Die Frage nach dem Symmetriecharakter eines regelmäßigen Punktsystems ist im ersten Teil (§ 5) ausführlicher nur für einen Sonderfall erörtert worden, nämlich für ein Punktsystem, dessen Struktur der rhombischen Hemiedrie entsprach. Abgesehen von den Deckschiebungen bestanden seine Deckoperationen aus Drehungen um drei Scharen von zweizähligen Axen, die drei zueinander senkrechten Richtungen parallel sind; und gerade deshalb hatten wir dem Punktsystem den Charakter der rhombischen Hemiedrie zugeschrieben, die ja drei analoge zweizählige Symmetrieaxen besitzt.

Die Verallgemeinerung hiervon liegt auf der Hand. Wir werden erwarten, daß in jedem Fall die Deckoperationen eines Punktsystemes in analoger Beziehung zu den Symmetrieelementen einer gewissen Krystallklasse stehen, und daß es die Symmetrie dieser Klasse ist, die wir alsdann dem Punktsystem beizulegen haben. So ist es in der Tat, was freilich hier nicht bewiesen werden kann[1]. Nur die eine Frage müssen wir erörtern, welches die allgemeinsten Deckoperationen sind, die überhaupt als Analoga der bei einer Krystallklasse vorhandenen Symmetrieaxen, Symmetrieebenen und Symmetriezentren auftreten können. Die Antwort besteht in den folgenden, leicht durchsichtigen Sätzen:

1. Außer den n-zähligen Drehungsaxen sind auch die n-zähligen Schraubenaxen als Analoga der n-zähligen Symmetrieaxen anzusehen.

Die so eingeführte Vorstellung ist dem Krystallographen längst geläufig; die Art, in der wir den Quarz strukturell aufzubauen pflegen, operiert ja bereits mit schraubenartiger Anordnung, d. h. mit Strukturen, die nur durch gewisse Schraubungen in sich übergehen.

2. Als allgemeinste Deckoperation, die einer Symmetrieebene einer Krystallklasse entspricht, haben wir die Gleitspiegelung anzusehen; die strukturellen Analoga der Symmetrieebenen bestehen also in reinen Spiegelungs-

---

[1] Vgl. Krystallstruktur, S. 364. Der dort gegebene Beweis bildet eines der wichtigsten Resultate der allgemeinen mathematischen Theorie.

ebenen und in Ebenen gleitender Symmetrie, d. h. solchen, denen noch eine zur Spiegelungsebene parallele Gleitungskomponente τ zugehört.

3. Für die Symmetriezentren kann eine Verallgemeinerung, die im Auftreten zusätzlicher Schiebungskomponenten besteht, gemäß Satz 1 a von § 1 offenbar nicht existieren.

4. Die Größe der zusätzlichen Schiebungskomponente τ ist in den Fällen 1 und 2 naturgemäß an die im vorigen Paragraphen abgeleiteten Sätze gebunden. Enthält also die Gruppe der Deckoperationen eine n-zählige Schraubenaxe, so ist nt notwendig eine der Gruppe zugehörige Schiebung, und falls die Gruppe eine Gleitspiegelung enthält, so gilt das gleiche für 2τ.

Offenbar können wir das Vorstehende allgemeiner so zusammenfassen, daß die Schiebungskomponenten für die Beurteilung des Symmetriecharakters überhaupt außer Acht zu lassen sind, wie uns dies für die Deckschiebungen ja geläufig ist. Quantitativ sind die möglichen Schiebungskomponenten, die in die Deckoperationen eingehen können, allerdings Bedingungen unterworfen; sie müssen stets dem Inhalt von Satz 4 genügen.

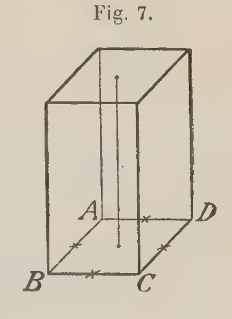
§ 4. Beispiele.

Zur Veranschaulichung der vorstehenden Ausführungen mögen die folgenden Beispiele dienen.

1. Eine Struktur, die den Symmetriecharakter der tetragonalen Tetartoëdrie erster Art besitzt, und der nur Schraubenaxen zukommen.

Die Tetartoëdrie erster Art enthält als Symmetrieelement nur eine einzige vierzählige Axe; der zu bildenden Struktur müssen daher lauter parallele vierzählige Schraubenaxen zukommen. Man kann sie folgendermaßen erhalten[1]). Man gehe von einem Raumgitter aus, dessen Parallelepipedon eine quadratische Säule mit der Grundfläche $ABCD$ ist (Fig. 7). Diese Grundfläche bestimmt in ihrer Ebene ein quadratisches Netz, und zu ihm verlaufen alle Schraubenaxen senkrecht; und zwar sind die Ecken und die Flächenmitten der Quadrate die Punkte, die von den vierzähligen Axen getroffen werden. Überdies existieren auch noch zweizählige Schraubenaxen, die gleichfalls der Gruppe der Deckoperationen angehören; sie gehen durch die (in der Figur angedeuteten) Seitenmitten der Netzquadrate[2]). Die

Fig. 7.



1) Die oben beschriebene Gruppe ist die Gruppe $\mathfrak{C}_2^4$ der Krystallstruktur, vgl. S. 483. Sohncke's Vierpunktschraubensystem, S. 89 seiner Entwickelung einer Theorie der Krystallstruktur.

2) Da eine vierzählige Symmetrieaxe erst recht zugleich eine zweizählige Symmetrieaxe ist, so ist das Auftreten von zweizähligen Axen in der Gruppe der Deckoperationen verständlich.

Schiebungskomponente der vierzähligen Axen ist gleich dem vierten Teil der Höhe unserer quadratischen Säule; für die zweizähligen Axen hat sie die doppelte Länge, ist also gleich der Hälfte dieser Höhe. In der Tat ist damit die im Satz 4 von § 2 enthaltene Bedingung erfüllt.

Benutzt man vierzählige Schraubenaxen mit umgekehrtem Windungssinn, so erhält man offenbar die enantiomorphe Struktur. (Vgl. auch § 7).

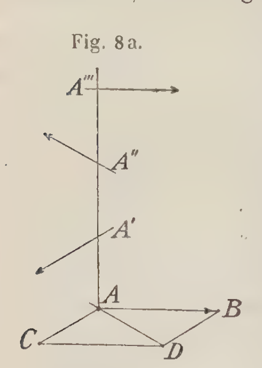
2. Ein zweites Beispiel sei eine Struktur vom Symmetriecharakter der trapezoëdrischen Tetartoëdrie des hexagonalen Systems. Diese Tetartoëdrie besitzt eine dreizählige Hauptaxe und drei zu ihr senkrechte zweizählige Nebenaxen.

Um zu unserer Struktur zu gelangen[1]), gehen wir von einem Raumgitter aus, dessen Parallelepipedon Φ eine rhombische Säule ist, und zwar eine solche, deren Grundfläche durch eine Diagonale in zwei gleichseitige Dreiecke zerfällt[2]). Die dieser Grundfläche entsprechende Netzebene enthält alsdann ein reguläres, gleichseitiges Netz, wie es Fig. 8 zeigt. Zu diesem Netz verlaufen die dreizähligen Axen wieder senkrecht, und zwar sind sie sämtlich Schraubenaxen mit der nämlichen Gleitungskomponente; sie gehen durch die Ecken und die Mitten der gleichseitigen Dreiecke, also z. B. durch die Punkte A, B, C, M... hindurch. Die Gleitungskomponente ist gleich einem Drittel der Höhe unserer rhombischen Säule, in Übereinstimmung mit dem Satz 4 von § 2.

Fig. 8.

Zu den dreizähligen Axen kommen in diesem Fall noch zweizählige Nebenaxen, die übrigens sämtlich wirkliche Drehungsaxen sind. Ist h die Höhe unserer rhombischen Säule, so verlaufen die Ebenen, die diese Nebenaxen enthalten, senkrecht zur Höhe und folgen im Abstand $\frac{h}{3}$ aufeinander, und zwar in folgender Weise (Fig. 8a). Jede dieser Ebenen enthält nur Axen einer und derselben Richtung. Fällt insbesondere eine Nebenaxe in der Ebene der Grundfläche in die Gerade AB, so laufen die Axen in der durch A' gehenden Ebene zu AC parallel, in der durch A'' gehenden Ebene zu AD, in der durch A''' gehenden wieder zu AB usw.[3]).

Fig. 8a.



1) Die oben beschriebene Struktur entspricht der Gruppe $\mathfrak{D}_3^4$ der Krystallstruktur, vgl. S. 471. Sohncke's abwechselndes Dreipunktschraubensystem, a. a. O. S. 133.

2) Figur 7 liefert also den Bereich Φ, wenn wir annehmen, daß ABC und ACD gleichseitige Dreiecke sind.

3) Die genauere Lage der Nebenaxen ist a. a. O. angegeben.

3. Ein weiteres Beispiel sei eine Struktur vom Symmetriecharakter der kubischen Tetartoëdrie. Die kubische Tetartoëdrie besitzt die Körperdiagonalen des Würfels als dreizählige Axen, und drei zueinander senkrechte zweizählige, die den Würfelkanten parallel sind.

Sei der Würfel Φ (Fig. 9) wieder der Fundamentalbereich eines kubischen Raumgitters, und $OABCM$ ein Oktant von ihm. In diesem Oktanten W verlaufen die zweizähligen Axen a, a', b, b', c, c' in der Weise, wie es Fig. 9a zeigt[1]; sie fallen also in die Mitten der Seitenflächen. Überdies sind sie sämtlich zweizählige Schraubenaxen, deren Gleitungskomponente je gleich der halben Kantenlänge des Würfels Φ ist. Die dreizähligen Axen sind teils Drehungsaxen, teils Schraubenaxen[2]. Die dreizählige Drehungsaxe s, die den Oktanten $OABCM$ durchdringt, ist seine Körperdiagonale OM; man überzeugt sich auch leicht direkt, daß sie eine Symmetrieaxe der sechs zweizähligen Axen a, a', b, b', c, c' ist, die auf den Seitenflächen dieses Oktanten liegen. Dagegen kann durch O und M nur eine einzige dreizählige Symmetrieaxe gehen. Zwei dreizählige Symmetrieaxen, die sich in demselben Punkt schneiden, bedingen nämlich bekanntlich von selbst das ganze System von Symmetrieaxen unserer Tetartoëdrie[3]; gingen also durch O und M mehrere dreizählige Symmetrieaxen, so müßten die durch O bzw. M gehenden Kanten des Würfels W sämtlich zweizählige Axen sein, was nicht der Fall ist.

Fig. 9.

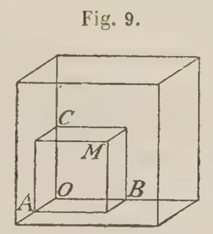
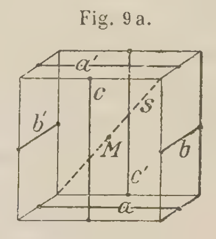
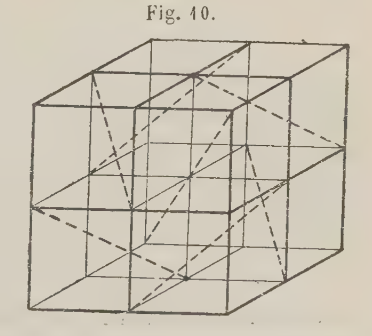


Fig. 9a.



Nun zerfällt der Würfel Φ der Fig. 9 in acht Oktanten W, und jeden von ihnen durchzieht je eine dreizählige Drehungsaxe. Keine zwei von ihnen können sich dem Vorstehenden gemäß schneiden. Ihre wirkliche Lage erhellt aus Figur 10, deren Richtigkeit man leicht verifizieren kann[4].

Fig. 10.



---

1) Fig. 9a ist im doppelten Maßstab der Fig. 9 gezeichnet; auch bedeutet M in beiden Figuren verschiedene Punkte, nämlich jedesmal den Mittelpunkt.

2) Die bezügliche Gruppe ist die Gruppe $\mathfrak{T}_5$ der Krystallstruktur; S. 536. Sohncke's reguläres abwechselndes Zweipunktschraubensystem, a. a. O. S. 158. Die dreizähligen Schraubenaxen sind in den obigen Figuren als unwesentlich nicht gezeichnet; übrigens enthält jede Gruppe des kubischen Systems auch dreizählige Schraubenaxen.

3) Dies ist eine bekannte Eigenschaft dieser Krystallklasse.

4) Vgl. die Fig. 65 der Krystallstruktur, S. 537. Die Figur ist auch bei Bragg enthalten; Proc. of the London Royal Society 1914, **89**, 477.

4. Als letztes Beispiel möge die Braggsche Struktur des Diamants dienen[1]).

Der Diamant gehört der kubischen Holoëdrie an, und diese hat insbesondere auch vierzählige Symmetrieaxen, sowie zu ihnen senkrechte Symmetrieebenen. Die vierzähligen Axen sind aber bei der Braggschen Struktur nur als Schraubenaxen vorhanden und die Symmetrieebenen nur in der Verallgemeinerung vom § 3, also nur als Ebenen gleitender Symmetrie. Dies wollen wir etwas ausführlicher erörtern, in Anknüpfung an die im ersten Teil (S. 566) abgeleiteten Figuren, (14, 15a und 15b), die wir hier wieder benutzen (Fig. 11, 11a, 11b)[2]).

In Fig. 11a sind alle Kanten des Würfels $EABCM$ eigentliche zweizählige Symmetrieaxen der Struktur, und dasselbe gilt von den drei durch E' gehenden Geraden; andere zweizählige Symmetrieaxen sind in ihm nicht

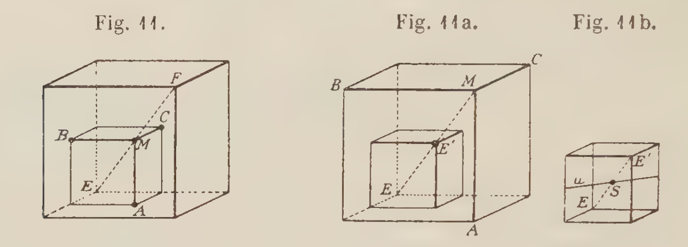


Fig. 11. Fig. 11a. Fig. 11b.

vorhanden. Wie steht es nun mit den vierzähligen Axen? Enthält die Struktur eine vierzählige Drehungsaxe, so ist sie ja zugleich notwendig auch zweizählige Drehungsaxe, sie müßte also auf alle Fälle mit einer der ebengenannten Axen identisch sein. Aber unsere Figuren ergeben sofort, daß dies ausgeschlossen ist. Die Gerade $EE'M$ von Fig. 11a ist nämlich eine eigentliche dreizählige Drehungsaxe. Würde also eine der durch E oder durch E' gehenden Geraden eine vierzählige Drehungsaxe sein, so gingen durch E (bzw. E') sowohl vierzählige, wie auch dreizählige Symmetrieaxen, und diese bedingen bekanntlich zusammen notwendig die Existenz aller Symmetrieaxen des kubischen Systems im Punkt E. Insbesondere müßten also auch zweizählige Nebenaxen vorhanden sein, die in die Richtung EA fallen bzw. auf EA senkrecht stehen. Zweizählige Axen dieser Richtung treffen aber, wie Fig. 11b zeigt, die Diagonale EE' nicht in E oder E', sondern nur in der Mitte S von EE', und in den analogen Punkten[3]).

---

1) Vgl. auch L. Föppl, Physik. Zeitschrift 1914, S. 191 sowie eine kürzlich erschienene Arbeit von A. Johnsen, Centralblatt für Min. 1915, S. 331.

2) Der Würfel der Fig. 11a ist in doppeltem Maßstab der Fig. 11 gezeichnet.

3) Die oben beschriebene Struktur entspricht der Gruppe O_h^7 der Krystallstruktur, S. 548; bei Sohncke, a. a. O., ist diese Gruppe nicht vorhanden, da er nur die Bewegungsgruppen ableitet.

Damit ist in der Tat bewiesen, daß unsere Struktur vierzählige Drehungsaxen nicht besitzen kann. Dagegen überzeugt man sich leicht, daß die durch E bzw. E' gehenden Geraden vierzählige Schraubenaxen sind, und zwar ist die zugehörige Schiebungskomponente gleich der Kantenlänge des in Fig. 11a gezeichneten Würfels. Sie ist damit gleich der halben Kante des Gitterwürfels von Fig. 11, also gleich der Hälfte der in die Schraubenaxe fallenden Deckschiebung, in Übereinstimmung mit dem Satz 4 von § 2.

Als Symmetrieebenen der Struktur können, wie man leicht sieht, nur die Seitenflächen des Würfels von Fig. 11a oder die ihnen parallelen durch E' gehenden Ebenen in Frage kommen. Aber sie können nicht reine Symmetrieebenen sein. Dies ergibt sich folgendermaßen. Wie Fig. 11b erkennen läßt, ist der Punkt S ein Symmetriezentrum der Struktur. Wäre nun z. B. die Grundfläche des Würfels 11b eine eigentliche Symmetrieebene der Struktur, so müßte auch derjenige Punkt S_1 ein Symmetriezentrum sein, der spiegelbildlich zu S unter der Grundfläche von Fig. 11b liegt. Diese beiden Symmetriezentren S und S_1 würden aber gemäß Satz 1 von § 2 eine Schiebung von der Größe $2SS_1$ bedingen, und diese müßte zugleich eine Deckschiebung der Struktur sein. Aber die kleinste Deckschiebung der Richtung SS_1 hat die Länge $4SS_1$[1]), da erst $4SS_1$ gleich der Kante des Würfels von Fig. 11 ist, womit der Beweis erbracht ist. Ebenso folgert man das gleiche für die durch E' gehenden Ebenen.

Dagegen sieht man leicht, daß alle diese Ebenen im verallgemeinerten Sinn von § 3 Spiegelebenen sind. Die zugehörige Operation ist also eine Gleitspiegelung. Insbesondere kann für die durch E gehende Grundfläche die Hälfte einer der beiden Flächendiagonalen von Fig. 11a als Schiebungskomponente gewählt werden, und analog für die anderen Ebenen. Da die Flächendiagonalen Deckschiebungen der Struktur sind (das Gitter ist ja flächenzentriert), so ist damit Satz 4 von § 2 wiederum erfüllt.

§ 5. Der Fundamentalbereich.

Es bedarf kaum des besonderen Hinweises, daß der zu einer Gruppe gehörige Fundamentalbereich auch bei den Gruppen allgemeinster Art geometrisch und strukturell seine Bedeutung und seine Eigenart ungeschmälert bewahrt. Nur seine gestaltliche Beschaffenheit erfordert einige Bemerkungen. Wir legen dazu ein einfaches Beispiel zugrunde, nämlich das in § 3 unter 1. betrachtete, das der Tetartoëdrie des quadratischen Systems entspricht.

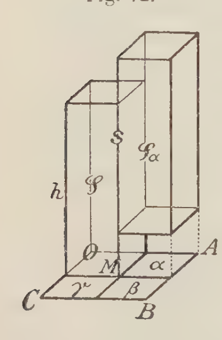
Wir gehen wieder von der quadratischen Säule aus (Fig. 7), die den Fundamentalbereich Φ des bezüglichen Raumgitters bildet. Hätten wir es mit einer Struktur der Holoëdrie zu tun, so würden, wie schon im ersten Teil erwähnt wurde, in den Bereich Φ 16 gleichwertige Punkte allgemeiner

1) Fig. 11 stellt ja den Gitterwürfel dar; vgl. auch Anmerkung 2 von S. 330.

Lage fallen, entsprechend der Zahl der Flächen der zugehörigen einfachen Krystallform. Im Fall der Tetartoëdrie, die hier vorliegt, sind es also nur 4 Punkte, und der Fundamentalbereich φ unserer Gruppe ist daher der vierte Teil von Φ. Er kann wieder mannigfach gewählt werden; zwei verschiedene Formen wollen wir in Betracht ziehen.

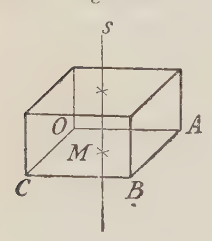
Die Grundfläche $OABC$ (Fig. 12) unserer quadratischen Säule Φ zerfällt durch die Mittellinien in vier kongruente Teilquadrate; die bei A, B, C, liegenden seien α, β, γ. Wird jetzt über dem bei O liegenden Teilquadrat eine gerade Säule errichtet, die die gleiche Höhe h hat, wie Φ selbst, so ist sie gleich dem vierten Teil von Φ und kann den Fundamentalbereich φ unserer Gruppe darstellen. Unterwerfen wir jetzt diesen Bereich der Schraubung um die vierzählige Schraubenaxe s, die durch die Mitte M des Quadrats $OABC$ geht[1]), so gelangt er der Reihe nach in gewisse Lagen φ_α, φ_β, φ_γ, die über den Flächen α, β, γ stehen[2]); und zwar so, daß die Grundfläche von φ_α um $\frac{h}{4}$ höher liegt als die Fläche α, die von φ_β um $\frac{h}{2}$ höher als β, und die von φ_γ um $\frac{3h}{4}$ höher als γ. Eine nochmalige Schraubung führt den Bereich φ_γ offenbar in eine Lage, die genau über φ selbst steht[3]) usw.

Fig. 12.



Wir können den Fundamentalbereich φ zweitens auch als quadratische Säule wählen (Fig. 12a), deren Grundfläche $OABC$ selbst ist, und deren Höhe gleich $\frac{h}{4}$ ist. Hier sieht man unmittelbar, daß die Schraubung um die durch M gehende Axe s diesen Bereich in eine Lage φ_1 bringt, die genau über φ liegt; durch zweimalige und dreimalige Schraubung kommt er also in der Weise in Lagen φ_2 und φ_3, daß φ, φ_1, φ_2, φ_3 übereinander stehen und zusammen unmittelbar den Fundamentalbereich Φ des Raumgitters konstituieren.

Fig. 12a.



Dies gibt Anlaß zu folgenden allgemeinen Bemerkungen.

1. Wie im zweiten Fall φ, φ_1, φ_2, φ_3 zusammen den Fundamentalbereich Φ des Raumgitters ausmachen, so gilt dies analog von den vier

1) Daß der Gruppe auch Schraubenaxen zugehören, die durch die Quadratmitten gehen, wurde oben (S. 327) erwähnt.

2) Die Figur enthält nur die Lage von φ_α.

3) In Übereinstimmung mit dem Satz 3 von § 1, gemäß dem die viermalige Schraubung einer Schiebung von der Größe h äquivalent ist.

Bereichen φ, φ_α, φ_β, φ_γ des ersten Falls. Wir wollen dies wirklich nachweisen, wollen also zeigen, daß der aus φ, φ_α, φ_β, φ_γ gebildete räumliche Körper Ψ ein Fundamentalbereich des Raumgitters sein kann. Dazu ist nur nötig zu zeigen, daß der ganze Raum lückenlos ausgefüllt wird, wenn wir den Körper Ψ allen Deckschiebungen des Gitters unterwerfen. Wir beginnen, indem wir ihn nach oben und unten der Deckschiebung der Größe h unterwerfen; dadurch wird zunächst (Fig. 12) die über dem Quadrat $OABC$ stehende, nach oben und unten unbegrenzte Säule Σ vollständig ausgefüllt. Jetzt haben wir nur noch die Deckschiebungen auszuführen, die in die Seiten der Grundfläche $OABC$ fallen, und zwar in beliebiger Aufeinanderfolge, so werden in der Tat alle so aus Σ hervorgehenden Säulen den ganzen Raum lückenlos erfüllen.

Die große Unbestimmtheit des Bereiches Φ wurde schon im ersten Teil ausführlich behandelt. Man sieht hier noch, daß der Bereich Φ keineswegs ein konvexer Körper zu sein braucht.

2. Die allgemeine geometrische Eigenart des Bereiches φ hatten wir im ersten Teil so bestimmt, daß erstens sein Inneres keine zwei gleichwertigen Punkte enthalten darf (d. h. keine zwei, die durch Deckoperationen der Gruppe ineinander übergehen), und daß zweitens jede dieser Deckoperationen alle Fundamentalbereiche ineinander überführt, und zwar stets jeden in einen anderen. Dies bleibt auch hier als seine geometrische Eigenart ungeändert bestehen. Die Richtigkeit dieser Tatsache wird durch die obigen Konstruktionen unmittelbar in Evidenz gesetzt.

3. Der Bereich φ ist auch hier gestaltlich im allgemeinen unbestimmt. Drehungsaxen, Symmetrieebenen und Symmetriezentren dürfen aber nicht in sein Inneres, sondern nur auf seine Oberfläche fallen. Die im ersten Teil (§ 2) dafür angegebenen Gründe bleiben ungeändert bestehen.

4. Dagegen zeigt die oben erfolgte zweite Wahl von φ, daß Schraubenaxen sehr wohl das Innere durchdringen können. Das im Inneren von φ liegende Stück einer Schraubenaxe kann aber offenbar nicht größer sein, als die zugehörige Schiebungskomponente, da ja sonst wieder gleichwertige Punkte im Inneren von φ vorhanden wären. Ebenso können auch die Ebenen, denen eine Gleitspiegelung entspricht, das Innere von φ durchdringen, und zwar mit einer analogen leicht erkennbaren Beschränkung.

§ 6. Symmetriecharakter und Atomqualität.

Alles, was im ersten Teil über die Qualität der Atome und Atomkomplexe und über ihren Zusammenhang mit dem Symmetriecharakter der Struktur ausgeführt wurde, überträgt sich sinngemäß auf die regelmäßigen Strukturen allgemeinster Art. Die früheren Begründungen und Darlegungen

bleiben ohne jede Einschränkung in Kraft. Die Tatsachen, auf die es in erster Linie ankommt, mögen hier nochmals zusammengestellt werden.

1. Der Symmetriecharakter einer Struktur kommt in der Gruppe G der sämtlichen Deckoperationen zum Ausdruck, die die Bausteine der Struktur ineinander überführen. Es gibt 230 solcher Gruppen; ihre Symmetrie entspricht in dem in § 3 genannten verallgemeinerten Sinn der Symmetrie der 32 Krystallklassen.

2. Jede einzelne dieser Gruppen bedingt eine Zerlegung des Raumes in gewisse Fundamentalbereiche φ (Raumteilung), in der Weise, daß jede Operation der Gruppe die Bereiche φ ineinander überführt, und zwar jeden einzelnen in einen von ihm verschiedenen.

3. Jeder strukturelle Aufbau, der einer Krystallsubstanz entsprechen soll, entsteht so, daß man in jeden Bereich φ einer Raumteilung an analogen Stellen die gleichen chemischen Atome m oder die gleichen Atomkomplexe $\Gamma = \{m, n, q \ldots\}$ einsetzt.

4. Drehungsaxen, Symmetriezentren und Symmetrieebenen der Struktur fallen stets in die Oberflächen des Bereiches φ. Wird ein Atom m in eine dieser Axen, Punkte oder Ebenen gelegt, so erhält es dadurch eine gewisse Symmetriequalität und ist mehrfach zu zählen, wie dies näher in § 5 des ersten Teils ausgeführt wurde[1]).

5. Werden in den Bereich φ, der einer Gruppe G im Sinne von Nr. 2 entspricht, punktuelle oder auch symmetrische Atome oder Atomkomplexe eingefügt, so kann dies eventuell, insbesondere bei besonderer Lage der Atome, den Symmetriecharakter der Struktur erhöhen. Die Übersymmetrie entsteht in solchen Fällen immer dadurch, daß die so gebildete Struktur außer den Deckoperationen der Gruppe G noch andere Deckoperationen zuläßt; und zwar sind dies alsdann immer solche, die einen Bereich φ und ebenso das in ihm enthaltene Atom m oder auch den ganzen Atomkomplex $\Gamma = \{m, n, p \ldots\}$ in sich überführen.

6. Wird von dieser Ausnahme, bzw. von der durch sie begründeten Beschränkung abgesehen, so ist die Art, in der die Atome in den Bereich φ eingesetzt werden dürfen, durchaus beliebig. Wie dies auch geschehen mag, immer entsteht alsdann eine Struktur genau von derjenigen Symmetrie, die der Ausgangsgruppe G entspricht.

7. Welche Wahl für die Stellen der Atome im Fundamentalbereich φ zu treffen ist, entscheidet sich naturgemäß nach physikalischen und chemischen Gesichtspunkten. Da aber die Besetzung des Bereiches φ mit den konstituierenden Atomen im allgemeinen keiner Beschränkung unterliegt, so wird dies den Krystallographen stets in den Stand setzen, die Lagerung

1) Von A. Johnsen ist dafür die zweckmäßige Bezeichnung N-wertige Punkte eingeführt worden; Zentralbl. f. Min. 1915, S. 331.

der Atome und Atomkomplexe in φ so vorzunehmen, wie es den ins Spiel tretenden chemischen und physikalischen Kräften sowie den experimentellen Tatsachen entspricht. Insofern habe ich früher den Krystallographen als den souveränen Beherrscher des Fundamentalbereichs bezeichnet, und darf gerade auf diesen auch in § 4 des ersten Teils schon angeführten Tatbestand, als den von der Natur der Dinge geforderten, hier wiederum hinweisen.

§ 7. Die enantiomorphen Strukturen.

Wir wollen die vorstehenden Ergebnisse auf die enantiomorphen Strukturen anwenden. Enantiomorphe Strukturen weisen bekanntlich die gleichen geometrischen Unterschiede auf, wie linksgewundene und rechtsgewundene Schraubenlinien, oder wie ein Körper und sein Spiegelbild. Zweierlei kann für sie offenbar einzig und allein in Frage kommen. Erstens die Anordnung der Bausteine — analog dem Windungssinn der Schraubenlinien — und zweitens deren geometrische Form oder Qualität — analog zum Unterschied zwischen einem Körper und seinem Spiegelbild. Andere geometrische Eigenschaften sind ja auch an einem Strukturaufbau überhaupt nicht vorhanden.

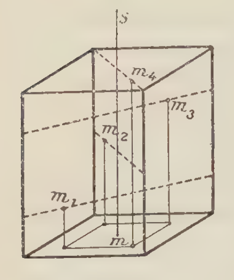
Da enantiomorphe Krystalle nur in solchen Krystallklassen auftreten, die ausschließlich Axensymmetrie bezitzen, so sind Strukturen von enantiomorphem Charakter nur für solche Gruppen möglich, deren Deckoperationen sich ausschließlich an Drehungsaxen und Schraubenaxen anknüpfen. Hierzu wollen wir im folgenden einige Beispiele geben. Dabei werden wir insbesondere auch zu prüfen haben, ob der enantiomorphe Charakter einer Struktur bei besonderer Lage oder Qualität der Bausteine verloren gehen kann. Offenbar wird dies dem vorigen gemäß immer dann und auch nur dann eintreten können, wenn die Struktur infolge der besonderen Lage usw. des Ausgangsatoms die Eigenschaft erlangt, sich selbst spiegelbildlich gleich zu sein.

Wir knüpfen zunächst an das in § 4 behandelte Beispiel 1. an, das der tetragonalen Tetartoëdrie erster Art entspricht. Es besitzt nur ein System von vierzähligen Axen; sie sind sämtlich vierzählige Schraubenaxen und fallen in die vertikalen Kanten und in die Mittelhöhen der quadratischen Säulen Φ des Gitters (Fig. 7).

Gemäß § 4 können wir als Fundamentalbereich φ eine quadratische Säule (Fig. 12a) wählen, deren Grundfläche mit der von Φ identisch ist, während ihre Höhe gleich dem vierten Teil der Höhe h von Φ ist, und in diesem Fundamentalbereich φ kann das erzeugende Atom m oder der Atomkomplex Γ beliebig gewählt werden. Jeder Wahl entspricht eine zugehörige Struktur, und es ist einleuchtend, daß die Anordnung der Bausteine einen schraubenartigen und damit enantiomorphen Charakter besitzt.

Insbesondere ergeben sich zunächst aus dem in φ angenommenen Atom m solche in φ_1, φ_2, φ_3 ... enthaltene Atome m_1, m_2, m_3 ..., die auf einer sich um s windenden Schraubenlinie liegen (Fig. 13); und eine analoge Anordnung von Atomen windet sich um jede Axe, die durch eine Mitte des zugehörigen quadratischen Netzes hindurchgeht.

Fig. 13.



Es ist weiter zu prüfen, ob der enantiomorphe Charakter etwa verloren geht, wenn das erzeugende Atom m eine besondere Lage in φ hat, oder wenn ihm eine gewisse Symmetrie, insbesondere eine punktuelle Qualität, eigen ist. Diese Untersuchung läßt sich in allen Fällen in folgender Weise durchführen:

Wie bereits erwähnt, kann die Enantiomorphie nur verloren gehen, wenn die Struktur die Eigenschaft erwirbt, sich selbst spiegelbildlich gleich zu sein; es gibt also dann eine Spiegelung oder eine Inversion, oder vielleicht auch eine Gleitspiegelung, die die Struktur mit sich zur Deckung bringt. Um diese Deckoperation vermehrt sich also die Gruppe G der Deckoperationen, mit der die Struktur hergestellt ist. Nun haben wir aber oben allgemein gesehen (§ 6, 5.), daß eine derartige Deckoperation, bzw. eine derartige Übersymmetrie, wenn sie überhaupt eintritt, in allen Fällen nur eine solche sein kann, die das erzeugende Atom m, bzw. den Fundamentalbereich φ in sich überführt. Und daraus folgt zunächst weiter, daß für diese Untersuchung nur Spiegelungen oder Inversionen in Frage kommen können, nur sie können ein Atom m in sich überführen. Dagegen braucht eine Gleitspiegelung nicht in Betracht gezogen zu werden, da sie niemals einen Punkt in sich selbst überführt.

Hierzu kommt aber noch ein zweites. Offenbar wird eine Spiegelung oder Inversion, die eine Struktur in sich übergehen läßt, auch das gesamte Axensystem mit sich zur Deckung bringen müssen; es stellt ja sozusagen das Skelett des bezüglichen Punktsystems dar. Wir brauchen daher in allen Fällen nur diejenigen Spiegelungen und Inversionen der Prüfung zu unterziehen, die ein Atom m und zugleich auch das Axensystem der Struktur in sich überführen.

Werde nun zunächst das Atom m in allgemeiner Lage angenommen, was hier nur bedeuten soll, daß es nicht in eine Axe fällt. Seien ferner a und b irgend zwei unserer Axen, die durch die bezügliche Spiegelung oder Inversion ineinander übergehen[1]; dann müssen auch die um a und b herum laufenden schraubenförmigen Punktanordnungen durch die Spiegelung oder Inversion ineinander übergehen. Aber dies ist bei allgemeiner

1) Es kann auch a mit b identisch sein.

Lage von m unmöglich. Denn diese Punktanordnungen haben bei unserem Punktsystem tatsächlich denselben Windungssinn, während, wie wir oben sahen (§ 1,6), jede schraubenförmige Anordnung durch eine Spiegelung oder Inversion in eine Anordnung von umgekehrtem Windungssinn übergeht. In der Tat folgt also, daß der enantiomorphe Charakter der Struktur bei allgemeiner Lage des Ausgangspunktes m stets vorhanden ist. Und dies gilt sogar bei punktueller Beschaffenheit von m; denn diese Beschaffenheit spielt in die obigen Schlüsse gar nicht hinein. Eine Ausnahme kann offenbar nur dann eintreten, wenn die schraubenförmigen Anordnungen ausarten, d. h. wenn der Ausgangspunkt m in eine Axe hineinfällt. Dann geht der enantiomorphe Charakter der Strukturanordnung in der Tat verloren; er kann dann nur durch die Form der Atome m gesichert werden, nämlich so, daß wir sie selbst enantiomorph wählen.

Die so konstruierten Strukturen sind also dadurch gekennzeichnet, daß ihr enantiomorpher Charakter ausschließlich auf der Anordnung der Bausteine ruht, während die Qualität der Bausteine bei allgemeiner Lage des Ausgangspunktes keinerlei Beschränkung unterliegt und sogar auch punktuell sein kann.

Das vorstehende Resultat hat freilich insofern zunächst nur einen theoretischen Wert, als die Krystalle der betrachteten Krystallklasse sämtlich kompliziertere chemische Verbindungen sind und der Fundamentalbereich deshalb nicht ein einziges Atom m, sondern einen ganzen Atomkomplex Γ enthält. Aber wir folgern nun sofort, daß auch dieser Atomkomplex bei allgemeiner Lage keinerlei Bedingungen über seine Qualität unterworfen ist; wie er auch sei, die aus ihm mit unserer Gruppe abgeleiteten Strukturen werden stets enantiomorphen Charakter besitzen (vgl. auch die Beispiele in § 9).

2. Wir betrachten zweitens eine Struktur, bei der der enantiomorphe Charakter nur auf der Qualität des Atomkomplexes beruht.

Wir bleiben bei der Struktur derselben Krystallklasse und fassen eine Gruppe ins Auge, deren Axen dieselbe Verteilung im Raum haben, wie bei der vorhergehenden; der Unterschied ist nur der, daß jetzt alle Axen vierzählige Drehungsaxen sein sollen. Den Fundamentalbereich φ können wir jetzt so wählen, wie wir es oben in § 5 zuerst getan haben, nämlich von gleicher Höhe mit Φ, während seine Grundfläche den vierten Teil der Grundfläche von Φ ausmacht. Aus ihm entstehen dann (Fig. 12) durch Drehung um die Axe s die Bereiche φ_α, φ_β, φ_γ, deren Grundflächen aber jetzt in die Flächen α, β, γ hineinfallen. Aus einem beliebig in φ angenommenen Punkt m entstehen analog die Punkte m_α, m_β, m_γ, und man sieht unmittelbar, daß, wie auch der Punkt m in φ gewählt werde, die Ebene, die m, m_α, m_β, m_γ enthält, eine Symmetrieebene des ganzen Punktsystems ist. Die Anordnung der Bausteine besitzt also jetzt für

alle Lagen des Ausgangsatoms m eine Symmetrieebene bzw. eine Übersymmetrie.

Der enantiomorphe Charakter kann also der Struktur in diesem Fall nur so verliehen werden, daß wir die Form der Bausteine geeignet wählen; am einfachsten so, daß wir ihnen selbst einen enantiomorphen Charakter, also eine linke oder rechte Form beilegen. Die Struktur, die durch Einsetzen derartiger Atome für die Punkte m entsteht, ist dann offenbar selbst enantiomorph. Allgemeiner ist klar, daß dies auch dann eintreten wird, wenn wir die Formen der Atome so einrichten, daß die mit ihnen gebildete Struktur die Eigenschaft verliert, sich selbst spiegelbildlich gleich zu sein.

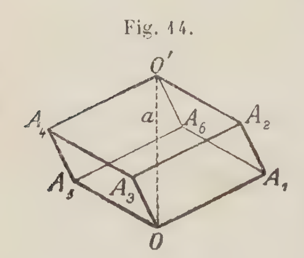
Der enantiomorphe Charakter der Struktur beruht also in diesem Fall in keiner Weise auf der Anordnung; er gründet sich ausschließlich auf die Form bzw. Qualität der Bausteine.

3. Endlich soll noch eine dritte, von den beiden vorstehenden wesentlich verschiedene Strukturart erörtert werden. Die Krystallklasse, der diese Gruppe entspricht, ist die hemimorphe Tetartoëdrie des trigonalen Systems, deren Symmetrie also in einer dreizähligen Axe besteht.

Die zu ihr gehörigen Gruppen besitzen daher ebenfalls lauter parallele dreizählige Axen; bei den hier zu erörternden Strukturen sind es sowohl Drehungsaxen, wie auch linke und rechte Schraubenaxen und zwar Schraubenaxen derselben Schiebungskomponente.

Wir fassen zunächst wieder den Fundamentalbereich Φ des zugehörigen Raumgitters ins Auge. Er ist ein reguläres Rhomboëder, dessen Hauptdiagonale der Axenrichtung parallel ist, und die wir direkt in eine Drehungsaxe hineinlegen wollen. Ist OO' diese Diagonale (Fig. 14), so bilden die Endpunkte der von O ausgehenden Kanten OA_1, OA_3, OA_5 und ebenso die Endpunkte der von O' ausgehenden Kanten $O'A_2$, $O'A_4$, $O'A_6$ je ein gleichseitiges Dreieck $A_1A_3A_5$ und $A_2A_4A_6$ in der Weise, daß die Ebenen ε und ε' dieser Dreiecke die Diagonale OO' in drei gleiche Teile teilen. Die Länge von OO' stellt die in der Gruppe notwendig vorhandene, den Axen parallele Deckschiebung τ dar, während die Schiebungskomponenten der Schraubenaxen — in Übereinstimmung mit Satz 3 von § 2 — die Längen $\frac{\tau}{3}$ und $-\frac{\tau}{3}$ besitzen[1]).

Fig. 14.



Um eine zu unserer Gruppe gehörige Struktur zu erhalten, knüpfen wir an den Fundamentalbereich φ der Gruppe an. Er beträgt den dritten

1) d. h. also $\frac{\tau}{3}$ in umgekehrter Richtung.

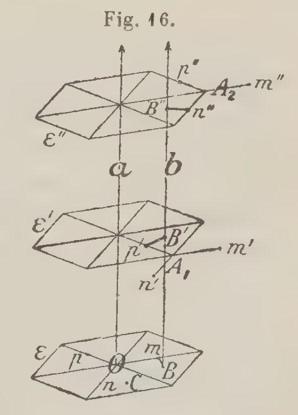
Teil von Φ; drei Ebenen, die sich in OO' schneiden und überdies durch die Punkte A_1, A_3, A_5 gehen, zerlegen Φ in drei solche Bereiche φ. Wird jetzt in einem dieser Bereiche ein Punkt m beliebig angenommen, und sind n und p die analogen Punkte der beiden anderen Bereiche, die also aus m durch Drehung um a entstehen, so ist m, n, p die in Φ vorhandene Punktgruppe, und wir haben nur noch diese Punktgruppe m, n, p allen Deckschiebungen der Gruppe zu unterwerfen, um zu der mit m als Ausgangsatom gebildeten Struktur zu gelangen. Es ist klar, daß OA_1, OA_3, OA_5 sowie auch OA_2, OA_4, OA_6 solche Deckschiebungen sind.

Man wird vielleicht überrascht sein, daß eine auf diese Weise gebildete Struktur enantiomorphen Charakter besitzen soll; zumal wenn hinzugefügt wird, daß dieser Charakter bereits der Anordnung der Punkte eigen ist, also auch bei punktueller Atomqualität vorhanden ist. Es ist aber in der Tat so. Um dies nachzuweisen, ziehen wir auch die in der Gruppe vorhandenen Schraubenaxen und ihre Verteilung durch den Raum in Betracht. Seien b und c diese Axen, und seien a die Drehungsaxen. Von den Drehungsaxen geht durch jede Ecke unseres Rhomboëders Φ je eine; jede zu den Axen senkrechte Ebene ε schneidet also die Drehungsaxen in einem gleichseitigen Dreiecksnetz, während die Axen b und c abwechselnd die Mitten der Dreiecke dieses Netzes durchdringen, wie es Fig. 15 erkennen läßt[1]).

Fig. 15.

Wir wollen nun die Struktur so entstehen lassen, daß wir den Ausgangspunkt m in eine zu den Axen senkrechte und durch O gehende Ebene legen (Fig. 16)[2]); ferner bezeichnen wir wieder die aus ihm durch Drehung um a hervorgehenden Punkte durch n und p. Die Deckschiebung von der Größe OA_1 bringt dann eine analoge Gruppe m', n', p' in die Umgebung des Punktes A_1, und ebenso bringt die Deckschiebung von der Größe OA_2 eine analoge Gruppe m'', n'', p'' in die Umgebung des Punktes A_2. Man überzeugt sich dann an der Hand unserer Figur leicht, daß die drei Punkte m, p', n'' als Punkte einer die Axe b umgebenden Schraubenlinie aufgefaßt werden können; denn sie haben von der Axe b den

Fig. 16.



1) Der in der Figur enthaltene Punkt m kommt hier noch nicht in Betracht. A ist Schnitt mit der Axe OO'.

2) Die Fig. 16 ist der Deutlichkeit halber mit anderen Längenverhältnissen gezeichnet, wie Fig. 14.

gleichen Abstand und es bilden die zugehörigen Abstände je einen Winkel von 120° miteinander. Das analoge ergibt sich in bezug auf eine durch den Punkt C gehende Axe c. Ferner erkennt man auch, daß die eine Schraubenlinie, nämlich die um b rechtsgewunden, die andere dagegen linksgewunden ist, und daß sie dieselbe Schiebungskomponente $\frac{\tau}{3}$ besitzen.

Die schraubenartigen Anordnungen um die Axen b und c unterscheiden sich aber auch noch in anderer Hinsicht. Sie haben nämlich im allgemeinen verschiedenen Radius; und zwar immer dann, wenn die Abstände des Punktes m von den Axen b und c verschieden sind, wie es in Figur 15 der Fall ist, in der mB und mC diese Abstände darstellen. Unsere Struktur ist also in der Weise auf zweifache Art schraubenförmig angeordnet, daß die Schraubenlinien entgegengesetzten Windungssinn und außerdem verschiedenen Radius besitzen.

Bilden wir nun eine zweite Struktur mit einem Atom μ als Ausgangsatom, das zu a dieselbe Lage hat wie m, dagegen zu b und c die Lage wie m zu c und b, so wird die Anordnung der mit μ gebildeten Struktur enantiomorph zu der mit m gebildeten sein. Denn den Punkten m, die auf einer um b laufenden Schraubenlinie liegen, entsprechen Punkte μ, die in gleicher Weise auf der um c laufenden Schraubenlinie von gleichem Radius und umgekehrtem Windungssinn liegen, und ebenso umgekehrt. Damit ist aber die enantiomorphe Anordnung der beiden Strukturen dargetan.

Der hier zutage tretende enantiomorphe Charakter hat eine besondere Eigenschaft, die nur dieser Gattung zukommt. Seine Stärke hängt offenbar von der Verschiedenheit der Radien der rechten und linken Schraubenlinien, d. h. von den Werten mB und mC ab[1]). Er kann also durch Wah dieser Werte stärker und schwächer gemacht werden[2]).

Der Vollständigkeit halber soll auch hier noch in aller Form gezeigt werden, daß der enantiomorphe Charakter bei allgemeiner Lage von m in der Tat der Anordnung zukommt, also auch bei punktueller Qualität von m vorhanden ist. Wie bei der Erörterung des ersten Beispiels gezeigt wurde, haben wir dazu zu prüfen, ob es vielleicht Spiegelungen oder Inversionen gibt, die sowohl das Atom m, wie auch die Axenscharen in sich überführen. Bei allgemeiner Lage von m können an sich nur Spiegelungen an Ebenen senkrecht zu den Axen in Frage kommen. Aber dies ist wiederum tatsächlich ausgeschlossen. Eine solche Spiegelung müßte nämlich nicht nur die Axe b, sondern auch die um b sich windende Schraubenanordnung in sich überführen; tatsächlich führt sie aber eine jede Schraubenanordnung in eine gleiche von umgekehrtem Windungssinn über (§ 1, 6), und

1) Für $mB = mC$ verliert die Anordnung den enantiomorphen Charakter.

2) Auch im Beispiel 1. wird die Stärke der Enantiomorphie von den Radien der Schraubenlinien abhängen, aber in anderer Weise, denn diese sind dort alle einander gleich.

dies widerspricht wiederum dem, daß die Schraubenanordnung um b in sich selbst übergehen soll.

Das allgemeine Resultat, zu dem wir so gelangt sind, läßt sich folgendermaßen aussprechen: Wir haben drei Gattungen von enantiomorphen Gruppen kennen gelernt — und überzeugen uns auch sofort, daß es andere nicht geben kann — nämlich die folgenden:

1. solche, bei denen die n-zähligen Axen sämtlich Drehungsaxen sind;

2. solche, bei denen diese Axen nur linke oder nur rechte Schraubenaxen mit derselben Gleitungskomponente sind; und

3. solche, bei denen unter diesen Axen sowohl linke, als auch rechte Schraubenaxen auftreten[1]).

Bei den Gruppen erster Art (Beispiel 2) lassen sich enantiomorphe Strukturen mit punktuellen Atomen nicht herstellen; die konstituierenden Atome m oder die Atomkomplexe Γ müssen vielmehr selber enantiomorphen Charakter haben, um enantiomorphe Strukturen zu liefern. Einzig und allein die Qualität des Atomkomplexes ist es, was die Enantiomorphie bewirken kann, nicht die Anordnung.

Bei den Gruppen zweiter und dritter Art dagegen (Beispiel 1 und 3) ergeben sich, wie beschaffen auch das konstituierende Atom oder der Atomkomplex sein mag, — von speziellen Lagen des Atoms oder Atomkomplexes abgesehen — stets enantiomorphe Strukturen. Der enantiomorphe Charakter beruht hier durchaus auf der Anordnung der Bausteine und ist von der Atomqualität durchaus unabhängig.

Im kubischen System sind übrigens sämtliche Gruppen, die nur Axensymmetrie enthalten, von der dritten Gattung. Jede Schar ihrer dreizähligen Axen bildet nämlich für sich stets die im dritten Beispiel behandelte Gruppe. In den anderen Krystallsystemen gibt es sowohl Gruppen der ersten, der zweiten, wie auch der dritten Gattung.

§ 8. Übersymmetrien.

Wie in § 6 erwähnt wurde, kann eine Struktur bei besonderer Lage oder Qualität des Ausgangsatoms oder Atomkomplexes eine Übersymmetrie erwerben. Das Auftreten einer nicht gewollten Übersymmetrie ist offenbar von besonderer Wichtigkeit und soll deshalb eingehender erörtert werden.

Gemäß § 6 tritt die Übersymmetrie immer dann ein, wenn die mit der Gruppe G gebildete Struktur außer den Deckoperationen, die die Fundamentalbereiche φ ineinander überführen, auch noch eine solche Deckoperation (Spiegelung, Inversion usw.) zuläßt, die das Atom m bzw. den

1) Für $n = 2$ lassen sich linke und rechte Schraubenaxen nicht unterscheiden; in diesem Fall haben in bezug auf die obigen Betrachtungen alle Axen den Charakter der Drehungsaxen.

Bereich φ, in dem es enthalten ist, in sich überführt. Es ist klar, daß dann auch das Atom m oder der Atomkomplex V die dieser Deckoperation entsprechende Symmetrie besitzt; aus diesem Grunde führen wir unsere Untersuchung zweckmäßig so durch, daß wir zunächst die Atomqualität von m punktuell annehmen.

Es mag genügen, die Frage, bei welchen Lagen von m solche Übersymmetrien auftreten können, für ein einfacheres Beispiel zu behandeln; wir wählen dazu das dritte Beispiel von § 4.

Die in ihm erörterte Gruppe (Fig. 9a) entspricht der Tetartoëdrie des kubischen Systems. Soll nun eine mit ihr gebildete Struktur bei besonderer Lage von m eine Übersymmetrie erwerben, so kann dies, wie unmittelbar einleuchtet, nur so geschehen, daß der Symmetriecharakter der Struktur in den einer höheren Klasse des kubischen Systems übergeht. Andererseits muß die Deckoperation, in der die Übersymmetrie zum Ausdruck kommt, das Atom m in sich überführen; sie kann also weder eine Schraubung, noch eine Gleitspiegelung sein. Die Übersymmetrie kann mithin nur in einem Symmetriezentrum, einer zu den Seitenflächen oder Diagonalebenen des Oktanten W von Fig. 9a parallelen Symmetrieebene, oder endlich in einer zu den dreizähligen Axen senkrechten Nebenaxe bestehen. Andererseits muß die fragliche Deckoperation gemäß § 7 notwendig auch noch das Axensystem unserer Gruppe in sich überführen; und damit ist der Weg, den unsere Untersuchung einzuschlagen hat, klargelegt. Offenbar haben wir zu prüfen, ob unsere Struktur bei besonderer Lage von m eine der ebengenannten Symmetrieeigenschaften so zuläßt, daß durch sie sowohl das Atom m, wie auch das Axensystem der Gruppe in sich übergeht. Dies soll im folgenden geschehen.

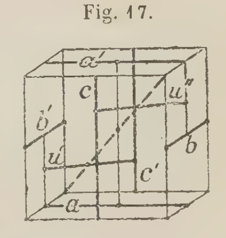
1. Ein Symmetriezentrum J ist möglich; es kann sowohl in eine Ecke, wie in die Mitte des Würfels W fallen. In der Tat liegen alle Axen zu jedem dieser beiden Punkte zentrisch symmetrisch. Das Atom m muß mit dem Symmetriezentrum J zusammenfallen, um durch Inversion gegen J in sich überzugehen; es muß also ebenfalls zentrisch symmetrisch sein. Die mit einem solchen Atom m gebildete Struktur entspricht dann bereits der pentagonalen Hemiëdrie des kubischen Systems. Will man also das Atom m in eine der beiden genannten Stellen legen, und soll die Struktur trotzdem den Symmetriecharakter der Tetartoëdrie bewahren, so muß m ohne Symmetriezentrum angenommen werden, insbesondere also nicht punktuell. Dies ist die praktische Folgerung, die aus dieser Untersuchung zu ziehen ist.

2. Eine zu einer Seitenfläche von W parallele Symmetrieebene ist nicht vorhanden, wie die Verteilung der dreizähligen Axen von Fig. 10 unmittelbar erkennen läßt. Übersymmetrien, die in einer solchen Ebene zum Ausdruck kommen, treten also für keine Lage von m auf.

3. Ebensowenig besitzt das Axensystem eine Diagonalebene von W als Symmetrieebene; die zweizähligen Axen von Fig. 9a liegen zu einer solchen Ebene nicht spiegelbildlich gleich.

4. Eine zweizählige Nebenaxe, die unsere Struktur in sich überführt, kann sich einstellen. Die beiden in Fig. 17 enthaltenen, auf der dreizähligen Diagonale senkrechten Geraden u' und u'' sind mögliche Lagen einer solchen Nebenaxe. In der Tat geht durch Umwendung um u' die dreizählige Diagonale, wie auch die Axe c' in sich über, während a und b' sich gegenseitig vertauschen. Fällt also das Atom m in die Axe u' oder u'', und ist diese Axe zugleich eine zweizählige Symmetrieaxe des Atoms, so entspricht die Struktur nicht mehr der Tetartoëdrie, sondern bereits der enantiomorphen Hemiëdrie. Wir ziehen daraus wieder die praktische Folgerung, daß, wenn die Struktur bei einer derartigen Lage von m den Symmetriecharakter der Tetartoëdrie bewahren soll, das Atom m nicht die Gerade u' als zweizählige Axe besitzen darf.

Fig. 17.



Damit ist die Erörterung dieses Beispiels erledigt. Um das allgemeine Resultat, zu dem sie führt, auszusprechen, bemerken wir zuvor, daß alles, was hier für m abgeleitet wurde, naturgemäß in gleicher Weise für den in φ enthaltenen Atomkomplex V zutrifft. Wir können also sagen:

1. Gibt es eine Lage des Ausgangsatoms m, die an sich eine Übersymmetrie bewirken kann, so tritt sie doch nur dann ein, wenn dem Atom m oder aber dem in φ vorhandenen Atomkomplex V eine gewisse notwendige Symmetrieeigenschaft zukommt.

2. Soll also die mit diesem Atom oder Atomkomplex gebildete Struktur die bezügliche Übersymmetrie nicht besitzen, so muß sie auch dem Atom oder Atomkomplex fehlen, mit dem die Struktur gebildet wurde.

3. Bei allen anderen Lagen darf das Atom m bzw. der Atomkomplex V als punktuell betrachtet werden.

4. Welche Lagen und welche Symmetrieelemente in jedem einzelnen Fall in Frage kommen, ist stets Gegenstand besonderer Untersuchung.

§ 9. Beispiele.

1. Der Pyrit. Für den Pyrit hat W. L. Bragg eine Struktur angegeben, die ein erstes Beispiel dazu bildete, daß die dreizähligen Drehungsaxen windschief zueinander liegen können[1]). Sie gehört derjenigen Hemiëdrie des kubischen Systems an, die außer zweizähligen und dreizähligen Axen

1) Proceedings of the Royal soc. of London 1914, 89, 476.

noch ein Symmetriezentrum und daher auch drei zu den zweizähligen Axen senkrechte Symmetrieebenen enthält.

Die Axen der zugehörigen Gruppe können daher gleichfalls nur zweizählig und dreizählig sein. Ihre Verteilung durch den Raum ist genau die, die wir im Beispiel 3 von § 4 behandelt und in den Fig. 9a und 10 dargestellt haben. Die zweizähligen Axen sind also sämtlich Schraubenaxen, die auf den Seitenflächen der Würfeloktanten W verlaufen (Fig. 9a). Die dreizähligen Axen sind teils Drehungsaxen, teils Schraubenaxen; die Lage der Drehungsaxen haben wir bereits in Fig. 10 dargestellt. Keine zwei dreizähligen Axen schneiden also einander. Die dreizähligen Axen einer jeden Richtung bilden je eine Gruppe, wie wir sie in § 7, 3 behandelt haben.

Wir fragen noch nach der Lage der Symmetriezentren und Symmetrieebenen. Jede Mitte eines der acht Oktanten W ist offenbar ein Symmetriezentrum[1]. Reine Symmetrieebenen kommen dagegen der Struktur nicht zu, wohl aber verallgemeinerte Symmetrieebenen, also Ebenen gleitender Symmetrie; gemäß dem in § 2, 5 enthaltenen Satz folgt aus der Existenz der Symmetriezentren, daß solche Ebenen senkrecht zu jeder der zweizähligen Axen notwendig vorhanden sind.

Wir wollen nun noch die Struktur auf Grund der Resultate der allgemeinen mathematischen Theorie ableiten. Gruppen unserer Krystallklasse, die die in Fig. 10 gezeichnete Verteilung der dreizähligen Axen besitzen, gibt es nur zwei; die eine von ihnen ist mit einem gewöhnlichen kubischen Gitter aufgebaut, die andere mit einem zentrierten[2]. Aber nur die erste ($\mathfrak{T}_h^6$) ist, wie wir sehen werden, tauglich. Wir gelangen zu ihr auf demselben Weg, auf dem im ersten Teil die Struktur des Diamants abgeleitet wurde. Wie Bragg ermittelte, muß jeder Raumgitterwürfel 4 Fe-Atome und 8 S-Atome enthalten; anders ausgedrückt, vier gleichwertige Atomkomplexe Γ, so daß jeder Atomkomplex aus 1 Fe-Atom und 2 S-Atomen besteht. Ist nun das Raumgitter der Gruppe zunächst kubisch, so enthält der Raumgitterwürfel Φ bei einer Struktur der kubischen Hemiëdrie vierundzwanzig gleichwertige Punkte oder Atomkomplexe allgemeiner Lage. Sollen sich diese auf vier reduzieren, so müssen je sechs zusammenfallen; und das tun sie dann und nur dann, wenn der Schwerpunkt des Atomkomplexes in einen solchen Punkt einer dreizähligen Axe fällt, der zugleich Sitz eines Symmetriezentrums ist. Bei der Gruppe mit zentriertem Gitter müßte dagegen der Atomkomplex zwölffach zählen können; Stellen, in denen er zwölffach zählt, sind aber für diese Gruppe ($\mathfrak{T}_h^7$) nicht vorhanden. Damit

---

1) Man kann auch alle Ecken der Oktanten als die Symmetriezentren wählen. Beide Punktarten (Mitte und Ecken) haben gleiche Lage zu den Axen und sind daher an sich nicht zu unterscheiden. Bragg betrachtet die Ecken seiner Figuren als die Symmetriezentren.

2) Es sind die Gruppen $\mathfrak{T}_h^6$ und $\mathfrak{T}_h^7$ der Krystallstruktur, S. 539.

ist die Struktur eindeutig bestimmt. Die gesamte Struktur ergibt sich nunmehr so, daß wir einen Atomkomplex Γ in irgend einen der Oktanten W einsetzen und aus ihm als Ausgangsbaustein die übrigen mittels der Deckoperationen unserer Gruppe ableiten. Dabei fällt jedoch nur in vier der acht Oktanten W ein solcher Atomkomplex. Wird nämlich der Ausgangskomplex in die Mitte M von Fig. 9a gelegt, und unterwerfen wir ihn nunmehr den Schraubungen um die auf den Flächen von W enthaltenen zweizähligen Axen, so gelangt ein neuer Atomkomplex nur in diejenigen Oktanten des in Fig. 9 dargestellten Würfels Φ, die mit dem Oktanten von Fig. 9a je eine Kante gemein haben. Es ist leicht ersichtlich, daß die Schwerpunkte aller so in den Würfeln Φ enthaltenen Atomkomplexe auch als ein flächenzentriertes Gitter aufgefaßt werden können, wie es bei Bragg der Fall ist.

Die notwendige Symmetrie des Atomkomplexes Γ besteht demgemäß in einer dreizähligen Axe und einem Symmetriezentrum; es fällt also das Fe-Atom in den Punkt M von Fig. 9a und die beiden S-Atome in gleichem Abstand von M in Punkte der dreizähligen Axe. Dies ist genau die von Bragg angegebene Anordnung der Atome. Die S-Atome besitzen also eine dreizählige Axe und das Fe-Atom außerdem ein Symmetriezentrum; und dieses Zentrum ist zugleich Symmetriezentrum der gesamten Struktur, so daß die beiden S-Atome spiegelbildlich gleich sein müssen.

Man würde nun noch zu untersuchen haben, ob etwa die Struktur bei punktueller Qualität der Atome eine Übersymmetrie erwerben kann. Diese Frage ist zu verneinen. Es erübrigt sich aber, näher auf sie einzugehen, weil der von Bragg aufgestellten Struktur an und für sich schon eine Übersymmetrie zukommen dürfte. Nach Mitteilungen von Groth verhält sich nämlich der Pyrit teils thermoelektrisch positiv, teils negativ und ist deshalb richtiger der kubischen Tetartoëdrie zuzurechnen, und es darf deshalb die ihm entsprechende Struktur keine Symmetriezentren besitzen. Die Struktur ist vielmehr mit einer Gruppe der kubischen Tetartoëdrie aufzubauen. Man kann für diese Gruppen die nämliche Betrachtung anstellen wie oben und gelangt zu dem Resultat, daß es wiederum nur eine Gruppe ist, die sich für die Herstellung seiner Struktur eignet[1]). Sie besitzt dieselbe Axenverteilung wie die vorstehende; auch entsteht die Struktur, wie die vorstehende, wiederum so, daß wir die drei Atome Fe und die 6 Atome S in Punkte der dreizähligen Axe von Fig. 9a legen; dies könnten aber jetzt an sich irgendwelche Punkte dieser Axe sein. Wird aber jetzt der Atomkomplex Γ so eingesetzt wie früher, nämlich das Fe-Atom in den Punkt M und die S-Atome in gleichem Abstand von M, so liefert

1) Es ist die Gruppe $\mathfrak{T}_4$ der Krystallstruktur, S. 536; Sohnckes reguläres abwechselndes Zweipunktschraubensystem, a. a. O. S. 158.

diese Gruppierung dem obigen gemäß nur dann eine Struktur der Tetartoëdrie, wenn dieser Atomkomplex ein Symmetriezentrum **nicht** besitzt. Z. B. würde die Struktur selbst bei punktueller Annahme der Atome auch dann immer ohne Symmetriezentren sein, wenn man das *Fe*-Atom in den Punkt M setzt, aber die beiden S-Atome nicht mehr in gleichem Abstand vom *Fe*-Atom[1]). Die Möglichkeit, das Auftreten der Symmetriezentren durch geeignete Lage der Atome auf der dreizähligen Axe zu vermeiden, ist, wie man sieht, an sich eine sehr mannigfache.

2. Quarz und Zinnober. Die Struktur des Quarzes (SiO_2) ist bereits von Herrn W. Bragg kurz erörtert worden[2]); er hat für sie ein hexagonales Raumgitter zugrunde gelegt, was ja auch den allgemeinen krystallographischen Tatsachen entspricht.

Beide Krystalle gehören der enantiomorphen Hemiëdrie des trigonalen Systems an; sie haben dreizählige Hauptaxen und zweizählige Nebenaxen. Wegen ihrer Enantiomorphie liegt es nahe, ihre dreizähligen Axen als Schraubenaxen anzunehmen. Solcher Gruppen gibt es noch zwei wesentlich verschiedene Typen. Dem einen Typus liegt ein hexagonales Raumgitter zugrunde, dem anderen ein rhomboëdrisches. Ich erwähnte soeben, daß eine Gruppe des ersten Typus dem Quarz entsprechen dürfte; ebenso wird man es an der Hand der krystallographischen Tatsachen als wahrscheinlich erachten müssen, daß für den Zinnober (HgS) eine Gruppe des zweiten Typus, nämlich eine Gruppe mit rhomboëdrischem Gitter in Frage kommt.

Wir erörtern zunächst die Struktur des Quarzes. Es gibt noch zwei verschiedene Gruppen, die für ihn verwendet werden können. Bei beiden sind die Hauptaxen sämtlich Schraubenaxen vom gleichen Windungssinn und der Schiebungskomponente $\frac{1}{3}\tau$, und es kann wieder Fig. 8 das gleichseitige Dreiecksnetz darstellen, in dem diese Axen von einer zu ihnen senkrechten Ebene ε geschnitten werden. Ferner sind bei beiden Gruppen die zweizähligen Nebenaxen so durch den Raum verteilt, wie wir es bei dem Beispiel 2 von § 4 erörtert haben; die sie enthaltenden Ebenen folgen im Abstand $\frac{1}{3}\tau$ aufeinander, und jede solche Ebene enthält nur Axen einer und derselben Richtung, wie es Fig. 8a erkennen läßt.

Der Unterschied der beiden Gruppen ist der folgende: Bei der einen fallen die drei Richtungen der Nebenaxen u in die Seiten der Netzdreiecke

1) Tatsächlich muß sie natürlich den Braggschen Beobachtungen angepaßt werden. Immerhin schien mir der obige allgemeine Hinweis zweckmäßig zu sein.

Man kann die Struktur auch mittels des Bereiches φ konstruieren. Für die Hemiëdrie ist φ gleich dem 24. Teil des Würfels Φ, also gleich einem Drittel eines Oktanten W; zwei Ebenen, die durch die Diagonale von W gehen, und einen Winkel von 120° einschließen, schneiden ihn aus. Für die Tetartoëdrie besteht φ aus zwei solchen Teilen, und zwar solchen, die zwei aneinandergrenzenden Oktanten W angehören, deren dreizählige Axen also windschief zueinander liegen.

2) Proc. of the Roy. Soc. of London 1914, **89**, 578.

von Fig. 8, bei der anderen in die Höhen der Dreiecke. Die erste Gruppe stimmt also mit derjenigen überein, deren Axenverteilung wir oben in § 4 kurz beschrieben haben. Um uns ein Bild der zugehörigen Strukturen zu verschaffen, ist es das einfachste, an die Fig. 16 anzuknüpfen und in ihr nur die drei Punkte m, p', n'' ins Auge zu fassen, die die dreizählige Schraubenaxe b umwinden; sie bilden die Ausgangselemente der zu konstruierenden Struktur. Wir haben dann nur noch das Atom m in der Ebene ε durch irgendeine Gruppe zweier gleichwertigen Atome m_1 und m_2 zu ersetzen, die symmetrisch zu einer durch O gehenden Nebenaxe u liegen und gleichen Abstand von der Axe b haben, also durch Umwendung um u ineinander übergehen. Bei allgemeiner Lage wird also das eine von ihnen über, das andere unter der Ebene ε liegen, die die Nebenaxe u enthält, und zwar so, daß ihre beiden Projektionen auf ε nicht identisch sind. Das gleiche gilt für die in den Ebenen ε' und ε'' enthaltenen Atome p' und n'' der Fig. 16 usw. Auf einen der Axe b entsprechenden vollen Schraubengang entfallen daher jetzt sechs für die Gruppe gleichwertige Atompunkte oder Atomkomplexe; sie bilden zusammen die gesamten in dem Fundamentalbereich Φ des zugehörigen Raumgitters vorhandenen Atompunkte. Alles dies gilt gemeinsam sowohl für die Gruppe, bei der die Axe u in eine Dreiecksseite fällt, wie auch für die, bei der u in eine Dreieckshöhe fällt[1]).

Wir prüfen nun wieder die Frage nach der eventuellen Übersymmetrie. Gemäß der allgemeinen in § 7 enthaltenen Erörterung wird die Struktur ihren enantiomorphen Charakter bei allgemeiner Lage des Ausgangspunktes immer bewahren, unabhängig von der Atomqualität; sie ruht ja nur auf der Anordnung. Die Qualität der Atome oder Atomkomplexe könnte sogar punktuell sein. Praktisch bedeutet dies wiederum, daß der im Fundamentalbereich φ enthaltene Atomkomplex bei allgemeiner Lage keinerlei Qualitätsbeschränkungen unterworfen ist.

Zweitens haben wir zu prüfen, bei welcher besonderen Lage des Ausgangsatoms m oder des Ausgangskomplexes Γ etwa Übersymmetrien eintreten könnten; insbesondere für welche Lagen etwa der enantiomorphe Charakter verloren gehen könnte[2]). Wir wollen dies sofort so erörtern, daß unsere Resultate auch für die Struktur des Zinnobers ihre allgemeine Geltung

---

1) Es sind die Gruppen $\mathfrak{D}_3^3$ (bzw. $\mathfrak{D}_3^4$) und $\mathfrak{D}_3^5$ (bzw. $\mathfrak{D}_3^6$) der Krystallstruktur, S. 471; Sohnckes zusammengesetztes und abwechselndes Dreipunktschraubensystem, a. a. O. S. 128 u. 133.

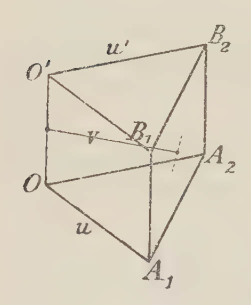
2) Die obigen Erörterungen können naturgemäß nur theoretisches Interesse beanspruchen, da mangels der nötigen Beobachtungen über die Lage der Atompunkte wenig ausgesagt werden kann. Sie sollen auch nur dem Zweck dienen, an einem Beispiel ausführlich zu zeigen, was für die Lage und Qualität der Atome in jedem einzelnen Fall von Wichtigkeit und zu beachten ist.

behalten. Die Übersymmetrie könnte wieder nur die einer höheren Klasse des trigonalen oder hexagonalen Systems sein; also ein Symmetriezentrum, eine zu den Hauptaxen senkrechte oder ihnen parallele Symmetrieebene, oder endlich eine neue, von den bereits vorhandenen verschiedene Nebenaxe. Ferner muß die zugehörige Deckoperation, wie stets, das Atom m, den Bereich φ, sowie die Axenscharen in sich überführen.

Zunächst erkennt man leicht, daß Übersymmetrien, die in der Existenz einer Symmetrieebene oder eines Symmetriezentrums bestehen, niemals auftreten können, wenigstens so lange wir es mit eigentlichen Schraubenanordnungen zu tun haben[1]). Alle Hauptaxen sind ja Schraubenaxen von gleichem Windungssinn; andererseits führt jede Spiegelung und jede Inversion eine Schraubenlinie in eine Schraubenlinie von entgegengesetztem Windungssinn über, und damit ist die ebengenannte Behauptung erwiesen.

Dagegen kann eine neue Nebenaxe als Übersymmetrie tatsächlich auftreten. Dies erkennt man am einfachsten, indem man den Fundamentalbereich φ der Struktur ins Auge faßt. Die rhombische Säule, deren Grundfläche der Rhombus $ABCD$ von Fig. 8a ist, bildet den Fundamentalbereich Φ des zugehörigen Raumgitters. Von ihr stellt φ den sechsten Teil dar; wir können daher φ als eine Säule von der Höhe $\frac{1}{3}\tau$ annehmen, deren Grundfläche gleich der halben Grundfläche von Φ ist. Insbesondere können wir (Fig. 18)[2]) als diese Grundfläche das gleichseitige Dreieck OA_1A_2 so wählen, daß die Seite OA_1 mit einer Nebenaxe u zusammenfällt, und daß auch die Kante $O'B_2$ eine Nebenaxe u' ist[3]). Der so bestimmte Bereich φ geht durch Umwendung um die in seiner Mittelebene enthaltene Gerade v in sich über. Die Existenz einer solchen Nebenaxe v bedingt dann weiter die Existenz von sechs Scharen zweizähliger Axen verschiedener Richtung; damit werden zugleich die Hauptaxen sechszählig und zwar sechszählige Schraubenaxen, und die Struktur nimmt die Symmetrie der enantiomorphen Hemiëdrie an. Man erkennt auch direkt, daß die Nebenaxen, die die Hauptaxe OO' treffen, längs ihr sechszählig schraubenartig aufeinander folgen.

Fig. 18.



1) Dies ist nur hinfällig, wenn das Atom m in eine Axe a hineinfällt. Dann arten sowohl die Schrauben um a, wie auch die um b und c aus; zugleich kann nur an einem solchen Fall ein Ausarten eintreten. Davon wird naturgemäß abgesehen. Die Enantiomorphie könnte dann nur durch enantiomorphe Qualität von m bewirkt werden; vgl. § 7.

2) Die Figur ist in vergrößertem Maßstab gezeichnet.

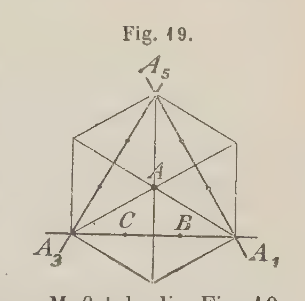
3) Man erhält diesen Bereich φ, wenn man in Figur 8a die Punkte A'' und A''' als die Punkte O und O' von Figur 18 wählt.

Die praktische Folgerung, die hier zu ziehen ist, ist also wieder die, daß, wenn die Struktur ihren Symmetriecharakter bewahren soll, der in φ enthaltene Atomkomplex Γ die Axe v nicht als zweizählige Nebenaxe besitzen darf.

Wir erörtern auf Grund dieses Resultats endlich noch die Atomlagen, und zwar ist jede Atomgattung einzeln zu betrachten. Wie Bragg ermittelt hat, fallen in den Fundamentalbereich Φ des hexagonalen Raumgitters drei Si- und sechs O-Atome. Bei allgemeiner Lage müssen es von jeder Gattung gleichwertiger Punkte sechs sein; es müssen daher die Si-Atome so liegen, daß jeder doppelt zu zählen ist. Es muß daher jedes Si-Atom in eine zweizählige Axe u fallen; an sich kann dies noch ein beliebiger Punkt dieser Axe sein. Die notwendige Symmetrie des Si-Atoms besteht daher in einer zweizähligen Symmetrieaxe. Für die Lage des O-Atoms tritt dagegen eine Bedingung nicht auf; jeder der sechs Bereiche φ, in die Φ zerfällt, enthält — in allgemeiner Lage — je ein O-Atom. Nur die Lage auf der Axe v kann eine Ausnahme bedingen; falls das O-Atom in die Axe v fällt, und die Axe v als zweizählige Symmetrieaxe besitzt, würde nämlich die Gesamtheit der O-Atome bereits hemiëdrischen Charakter haben. Der gesamten Struktur würde er aber doch nur dann zukommen, wenn der ganze in φ enthaltene Atomkomplex die Axe v als zweizählige Axe besitzt; und dies ist, wie man leicht sieht, nur dann der Fall, wenn das Si-Atom in den Punkt O, und damit ein weiteres Si-Atom auch in den Punkt O' fällt.

Gruppen, die für den Zinnober in Frage kommen, also solche mit rhomboëdrischem Gitter, gibt es überhaupt nur eine einzige. Ihre dreizähligen Axen befolgen dasselbe Gesetz wie die Axen des in § 7 behandelten dritten Beispiels. Es gibt also Drehungsaxen (a), linke Schraubenaxen (c) und rechte Schraubenaxen (b). Beide haben die gleichen Schiebungskomponenten $\frac{1}{3}\tau$, aber — im allgemeinen wenigstens — verschiedenen Radius; der enantiomorphe Charakter der Struktur kann also durch den Unterschied der Radien stärker und schwächer gemacht werden (vgl. § 7). Die Lage der Axen bzw. ihren Schnitt mit einer zu ihnen senkrechten Ebene ε zeigt Fig. 15, und in vergrößertem Maßstab die Fig. 19.

Fig. 19.



Die zweizähligen Nebenaxen haben in diesem Fall eine wohlbestimmte Lage zu dem Netz der Ebene ε. Da nämlich b und c Axen von verschiedenem Windungssinn sind, so muß die Umwendung um u jede dieser Axenscharen in sich überführen; und dies ist nur möglich, wenn die Axen u in die Höhen der gleichseitigen Dreiecke, d. h. also in die Seiten $A_1 A_3$, $A_1 A_5$, $A_3 A_5$ fallen. Es gehen insbesondere durch jeden Gitterpunkt der Ebene ε

(da die Axen a Drehungsaxen sind), je drei solcher Nebenaxen, durch die Punkte B und C dagegen nur je eine[1]). Das gleiche gilt für die anderen Ebenen, die Nebenaxen enthalten, und zwar folgen diese Ebenen wieder im Abstand $\frac{1}{3}r$ aufeinander[2]). Endlich ist damit auch klar, daß die Nebenaxen, die eine Gerade b oder c treffen, längs dieser Geraden schraubenartig angeordnet sind.

Die Übersicht über die Anordnung der Strukturpunkte erhalten wir auch hier am einfachsten, indem wir an die Fig. 16 anknüpfen, die aber jetzt in ihrer Gesamtheit in Frage kommt, und ebenso wie oben beim Quarz das Ausgangsatom m in gleicher Weise durch eine Gruppe zweier Atome m_1, m_2 ersetzen, von denen das eine über, daß andere unter der Ebene ε liegt und sonst den nämlichen Bedingungen folgt. Auf jeden den Axen b und c entsprechenden vollen Schraubengang entfallen auch jetzt je sechs gleichwertige Atompunkte. Die Durchmesser dieser Schraubenlinien sind bei allgemeiner Lage von m auch hier voneinander verschieden; und diese Verschiedenheit wird auch hier bewirken, daß sich der enantiomorphe Charakter der Struktur in derselben Weise stärker und schwächer gestalten läßt, wie es in § 7 erörtert wurde.

Bei allgemeiner Lage des Ausgangsatoms m ist es auch hier die Anordnung, der der enantiomorphe Charakter zukommt; sie bleibt also insbesondere auch bei punktueller Atomqualität bestehen. Praktisch bedeutet dies auch hier, daß der im Fundamentalbereich φ enthaltene Atomkomplex Γ bei allgemeiner Lage keinerlei Qualitätsbeschränkungen unterworfen ist. Der enantiomorphe Charakter der Anordnung kann offenbar nur in dem Fall verloren gehen, wenn die Radien der zu den Axen b und c gehörenden Schraubenlinien einander gleich werden, und dies wird immer dann eintreten, wenn die Projektionen der beiden oben genannten Punkte m_1 und m_2 in der Ebene ε in eine Seite des Dreiecksnetzes der Ebene ε, bzw. in eine Höhe des Dreiecks $A_1 A_3 A_5$ von Fig. 19 fallen. Die Enantiomorphie könnte in einem solchen Fall, in Übereinstimmung mit den Erörterungen von § 7, nur durch enantiomorphen Charakter der Atome oder Atomkomplexe selbst gesichert werden.

Wir fragen ferner wieder, bei welchen besonderen Lagen von m Übersymmetrien auftreten können; und zwar kann es sich auch hier nur um diejenigen handeln, die wir oben bei der Quarzstruktur erörterten.

1. Eine zu den Axen senkrechte Symmetrieebene σ kann sich auch hier nicht einstellen. Sie müßte ja jede Axe b und jede Axe c in sich

---

1) Man beachte, daß wegen des rhomboëdrischen Raumgitters in der Ebene der Fig. 19 nur die Punkte A_1, A_3, A_5 Gitterpunkte sind, der Punkt A jedoch nicht.

2) Die obige Gruppe ist die Gruppe $\mathfrak{D}_3^7$ der Krystallstruktur, S. 472; bei Sohncke Zusammengesetztes Rhomboëdersystem, S. 129.

überführen, während sie tatsächlich eine jede Schraubenanordnung in eine solche vom entgegengesetzten Windungssinn übergehen läßt. Eine Ausnahme ist auch hier nur so möglich, daß die Schraubenlinien ausarten, wovon aber naturgemäß wieder abgesehen wird[1]).

2. Eine durch a hindurchgehende Symmetrieebene des Axensystems ist an sich zulässig. Wir sehen zunächst wieder, daß eine Symmetrieebene σ, die b oder c in sich überführt, ausgeschlossen ist; sie ist also höchstens so möglich, daß sie die Axen (b) und (c) miteinander vertauscht. Symmetrieebenen dieser Art müssen daher in die Seiten der Dreiecke des Netzes von Fig. 15 oder aber in die Höhen des Dreiecks $A_1 A_3 A_5$ von Fig. 19 fallen. Jede solche Ebene ist aber auch wirklich eine Symmetrieebene nicht nur für das Axensystem, sondern auch für die gesamte Struktur, falls das Atom m irgendwo in ihr angenommen wird. Insbesondere erhalten jetzt die um b und c sich windenden Schraubenlinien auch gleichen Radius und können deshalb in der Tat durch Spiegelung ineinander übergehen.

3. Auch ein Symmetriezentrum J kann sich als mögliche Übersymmetrie einstellen. Es muß die Axen a in sich überführen und die Axen b und c gegenseitig vertauschen; endlich muß es auch die Nebenaxen u einer jeden Richtung in sich überführen. Dem kann verschiedentlich genügt werden, und zwar überblicken wir die möglichen Lagen am besten, wenn wir an die Fig. 14 anknüpfen. Mögliche Lagen eines Symmetriezentrums sind erstens der Punkt O, zweitens die Mitte von OO' und drittens die Mitte einer jeden Kante OA_1, OA_3, OA_5. Daß bei der ersten und zweiten Lage sowohl die Axe a in sich wie auch die Axen b und c ineinander übergehen, ist an der Hand der Fig. 16 unmittelbar ersichtlich; das gleiche erkennt man aber auch leicht für die Nebenaxen. Bei der dritten Lage vertauschen sich die Axen a paarweise, während die Axen b und c wieder ineinander übergehen; ebenso vertauschen sich auch die Nebenaxen derselben Richtung paarweise. Im ersten Fall fällt das Symmetriezentrum J in eine Ebene ε, im zweiten und dritten zwischen zwei benachbarte, und zwar zwischen ε' und ε'', bzw. zwischen ε und ε'.

4. Eine Übersymmetrie, die in dem Auftreten einer neuen Nebenaxe besteht, ist unmöglich. Die bereits vorhandenen Nebenaxen fallen, wie wir oben sahen, in die Höhen der Dreiecke des gleichseitigen Netzes von Fig. 15. Die neuen Nebenaxen u' müßten daher in die Seiten der Dreiecke fallen. Durch Umwendung um eine solche Axe wird aber b mit c vertauscht und da wir es hier mit einer Umwendung zu tun haben, so müßten die Anordnungen um b und c kongruent sein. Dies ist aber, da sie ver-

1) Vgl. die Anmerkung 1 auf S. 348.

schiedenen Windungssinn haben, nicht der Fall, womit die Behauptung erwiesen ist.

Die praktische Folgerung, die hieraus zu ziehen ist, ist wieder die folgende. Wird das Atom m insbesondere in die unter 2 genannte Ebene σ oder in einen der unter 3 genannten Punkte gelegt, so wird die Struktur nur dann den Symmetriecharakter der vorliegenden Krystallklasse bewahren, wenn dem Atom m bzw. dem Atomkomplex Γ einerseits die Ebene σ, andererseits der bezügliche Punkt J nicht als Symmetrieelement zukommt.

XVII. Über das Tonmineral Montmorillonit und das Tonerdephosphat Planerit.

Von

Hans Leitmeier in Wien.

I. Krystallisierter Montmorillonit.

Im Jahre 1909 erhielt die Lehrkanzel für Mineralogie und Geologie an der montanistischen Hochschule in Leoben von der k. k. geologischen Reichsanstalt in Wien Erzproben aus der Kupfer-Blei-Silbermine Progreß bei den Dörfern Belitza, Malko und Lozen, Bezirk Hermanli, Kreis Zogora in Bulgarien, zugesandt. Über diese habe ich an anderer Stelle[1]) bereits kurz berichtet. Bei diesen Erzen befand sich auch ein Stück eines gelben tonigen Minerales, das sich nach beigefügten Angaben, den einzigen, die ich über dieses Vorkommen erhalten konnte, in der Nähe von Serpentin finden soll.

Eigenschaften des Tonminerales.

Das Mineral tritt in unregelmäßig geformten, sehr weichen, dem Ansehen nach dichten Massen auf, die teilweise eine pisolithartige Struktur erkennen lassen. Die Farbe ist lichtgelblichgrau; nach der internationalen Farbenskala von Radde[2]): Kolonne 35, gelbgrau, Intensität *v*. Der Glanz ist ausgesprochener Fettglanz auf den muschelförmigen Bruchflächen; solche Bruchflächen haben das Aussehen, als seien sie mit Firniß überzogen und verleihen dem Mineral ein seifenartiges Gepräge.

Wie die mikroskopische Untersuchung im Jahre 1909 ergab, war das Mineral ein Gel, worauf schon das Äußere deutete; es erwies sich unter dem Mikroskop als vollständig isotrop.

In Wasser gebracht zerfiel es sofort zu kleinen Stückchen der verschiedensten Größe. Es war in Salzsäure, kalter und heißer, nur ziemlich schwer löslich.

1) H. Leitmeier, Zentralbl. f. Min. usw. 1910, 562. Ausz. diese Zeitschr. **53**, 430.

2) Société sténochromique, Paris; Otto Radde.

Nach 3 Jahren, also im Jahre 1912, nahm ich eine zufällige neue Besichtigung vor; an eine weitere Untersuchung dachte ich überhaupt nicht, da über die Genesis dieses Tonminerals nichts weiter zu erfahren war und auch die zu Gebote stehende Materialmenge recht gering war.

Diese Neuuntersuchung unter dem Mikroskop ergab nun, daß der größte Teil der Substanz doppeltbrechend, also krystallin geworden war. Aus dem Kolloid hatte sich also in der verhältnismäßig kurzen Zeit von 3 Jahren (vielleicht in noch weit kürzerer) das Krystalloid gebildet. C. Doelter[1]) hat gezeigt, daß unter gewissen Umständen, wie etwas erhöhte Temperatur, Druck und Stoß, manche kolloide Substanzen, namentlich aus den Gruppen der Sulfide und Oxyde, sich sehr rasch in krystalloide Körper umwandeln, daß aber andere Substanzen, wie z. B. die Tonerde (Tonerdehydrat) und die Kieselsäure (Kieselsäurehydrat), diese Umwandlung nicht zeigen, d. h. daß bei diesen Substanzen die Umwandlungsgeschwindigkeit im Gegensatz zu den ersterwähnten sehr klein ist. Aus dem Bereich der Silikate ist eine derart rasche, bei gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen vor sich gegangene Umwandlung des Aggregatzustandes bisher wohl nicht beobachtet worden, wenn man eine solche Umwandlung im Lauf der Zeiten auch für Vertreter dieser Gruppe anzunehmen pflegt.

Das Mineral wurde nun nach Maßgabe der geringen Materialmenge chemisch näher untersucht und analysiert (siehe unten).

Der Rest des Materiales blieb noch 3 Jahre liegen, um nochmals u. d. M. geprüft zu werden. Es war die Umwandlung in das Krystalloid noch etwas weiter fortgeschritten, sodaß nur mehr ziemlich wenig isotrope, kolloide Partien vorhanden waren. Da die Doppelbrechung des Minerales ziemlich gering ist, dann nur Pulverpräparate und Schabpräparate angefertigt werden konnten, weil sich vom Mineral nur feine Blättchen mit dem Messer herunterschaben lassen, so ist es leicht möglich, daß bei der geringen Korngröße des Minerales durch Überlagerung schwach doppeltbrechender Körperchen scheinbare Isotropie zu beobachten ist. Zur Vornahme von Färbeversuchen, die das Vorhandensein eines kolloiden Gemengteiles feststellen könnten, fehlte leider die Materialmenge.

Die weitere mikroskopische Prüfung ergab ein teils faseriges, teils körniges Gefüge sehr kleiner Teilchen. Ein mittlerer Brechungsexponent wurde bestimmt mit

$$N_m = 1{,}51 \text{ ca.}$$

Die Härte des Minerales ist sehr gering; etwas über eins der Mohsschen Skala.

Dichtebestimmungen an Wasser und andere Flüssigkeiten adsorbierenden Substanzen haben keine Bedeutung.

---

1) C. Doelter, Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide 1910, 7, 29 u. 86 und Van Bemmelen, Gedenkbuch 1910, 232.

In Wasser gebracht zerfällt das Mineral in größere und kleinere Körnchen, wobei sich Luftblasen entwickeln. Diese Erscheinung ist auf kleine Hohlräume zurückzuführen, die das Mineral durchziehen; diese Hohlräume können nicht erst bei der Umwandlung des Kolloids in das Krystalloid sich gebildet haben; da dieser Zerfall in gleicher Weise auch während des Gelstadiums (nach Untersuchung aus dem Jahre 1909) eintrat, so müssen diese Hohlräume also schon damals existiert haben. Das Mineral, das sich wahrscheinlich unter einer ziemlich hohen Dampftension gebildet hatte, hat durch das Liegen im Zimmer einen Teil seines Wassers verloren. Da dringt nun das Wasser ein und lockert das Gefüge. Die mikroskopische Untersuchung von dem Zerfall übrig gebliebener Körnchen ergab, daß sie aus krystallisierter und kolloider Substanz bestanden: dieser Zerfall bringt somit keine Scheidung der krystalloiden und der kolloiden Masse, wie man vielleicht vermuten könnte, mit sich.

Dieser Zerfall wurde auch in anderen Flüssigkeiten untersucht: Er trat nach 48 Stunden nicht ein in: Schwefelsäure, Salzsäure. Nach 12 Stunden lösten sich in Salpetersäure einige Körnchen ab, ein weiteres Zerfallen war aber dann nicht mehr zu beobachten. In Wasser tritt der Zerfall augenblicklich ein; in Alkohol erst nach einigen Minuten, aber nicht so weitgehend, wie bei Wasser, auch tritt innerhalb 48 Stunden kein weiterer Zerfall mehr ein. In Benzol ist der Zerfall, der nach etwa 10 Minuten geschieht, noch weit geringer, als beim Alkohol, und das Gefüge bleibt dann in dieser Flüssigkeit unverändert.

Dieser Zerfall hat auch nichts mit einer Lösung zu tun; ich habe 2 g des Minerales lange Zeit mit Wasser gekocht und die Lösung untersucht, ohne daß irgendwelche Bestandteile des Minerales darin nachgewiesen werden konnten.

Vor dem Lötrohr gibt das Mineral sein Wasser ab, ohne die äußere Form zu verlieren oder aufzuschäumen. Es schmilzt mittelschwer zu einem gelben, an der Oberfläche trübweißen, im Inneren durchsichtigen gelben Glas (u. d. M. isotrop).

Chemische Analyse und Konstitution.

Eine qualitative Untersuchung im Jahre 1908, als das Mineral noch ein Gel war, ergab: Kieselsäure, Tonerde, wenig Magnesia und Eisen; der Wassergehalt war damals mit 29,3% bestimmt worden. Eine vor drei Jahren ausgeführte quantitative Analyse, also damals, als schon der weitaus größere Teil des Minerales krystallin geworden war, hatte nachstehendes Ergebnis:

	1
MgO	2,28%
CaO	1,26
Al_2O_3	19,74
Fe_2O_3	4,14
SiO_2	50,14
H_2O	22,61
	100,17%

Daraus ergibt sich ein Verhältnis $SiO_2 : Al_2O_3 : H_2O = 4,30 : 1 : 6,56$. Wenn man aber einen kleinen Teil des Fe_2O_3 als Vertreter des Al_2O_3 annimmt, erhält man ganz gut das einfache Verhältnis 4 : 1 : 6. Das MgO und CaO sind wohl Verunreinigungen, und wenn man aus den Analysenzahlen diese Basen als Alumosilikate abrechnet, so wird obiges Molekularverhältnis nicht in nennenswerter Weise beeinflußt. Das vorliegende Mineral entspricht sonach der Formel:

$$Al_2O_3 . 4\,SiO_3 . 6\,H_2O \text{ oder } Al_2Si_4O_{11} . 6\,H_2O.$$

Dies ist die Formel des Montmorillonites.

Der Montmorillonit ist, soweit man aus den vorhandenen Beschreibungen ersehen kann, bisher nur in der Gelform bekannt. Es liegen 4 Analysen vor:

	2	3	4	5
Na_2O	1,34%	0,67% (Na₂O + K₂O)	1,27% (Na₂O + K₂O)	1,50% (Na₂O + K₂O)
K_2O	—			
MgO	4,28	4,73	0,23	0,27
CaO	2,50	2,32	1,46	1,50
Al_2O_3	21,80	24,03	20,16	19,70
Fe_2O_3	Spuren	0,52	0,68	0,80
SiO_2	52,40	58,77	50,04	49,40
H_2O	17,68	10,28	26,00	25,67
	100,00%	101,32%	99,84%	98,84%

2. Montmorillonit von Strimbuly in Siebenbürgen; analysiert von v. Hingenau[1]).

3. Montmorillonit von Macskamezö bei Podu ruoj in Siebenbürgen; analysiert von R. Helmhacker[2]).

4. Montmorillonit von Montmorillon im Département de la Vienne; analysiert von Salvétat[3]).

5. Montmorillonit vom gleichen Fundort; analysiert von A. Damour[4]).

1) v. Hingenau, Österreich. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1853, 340; Referat Neues Jahrb. f. Min. usw. 1856, 690.

2) R. Helmhacker, Tschermaks Min. petrogr. Mitteil. 1879, **2**, 251; Ausz. diese Zeitschr. 1881, **5**, 370.

3) Salvétat, Ann. chim. phys. 1847, **21**, 376.

4) A. Damour, ebenda.

Nach der Berechnung von H. Stremme[1]) kommen ihnen folgende Molekularverhältnisse zu

		$Al_2O_3 : SiO_2$
Montmorillonit von	Strimbuly (*An* 2)	1 : 4,07%
» »	Nagyhonya (*An* 3)	1 : 4,14
» »	Montmorillon (*An* 4)	1 : 4,20
» »	» (*An* 5)	1 : 4,20

Daraus ergibt sich, daß im Verhältnis $Al_2O_3 : SiO_2$ doch unter den als Montmorillonit bezeichneten wasserhaltigen Tonerdesilikaten eine ziemliche Übereinstimmung herrscht.

Eine ähnliche, noch weitgehendere Übereinstimmung dieses Verhältnisses herrscht nach den Tabellen von H. Stremme unter den als Halloysit bezeichneten Tonmineralien.

Es ist hier nicht der Ort, die Streitfrage, ob diese Tonerdesilikate (außer den genannten noch: Cimolit, Allophan, Kollyrit u. a.) Gemenge von Tonerde-Kieselsäuregelen sind, wie H. Stremme[2]) glaubt, oder ob in ihnen Kieselsäure und Tonerde chemisch gebunden sind, welche Ansicht St. J. Thugutt[3]) vertritt, näher zu diskutieren. Diese Übereinstimmung des Tonerde-Kieselsäureverhältnisses in den einzelnen Gruppen scheint aber doch dafür zu sprechen, daß einige, wie Halloysit und Montmorillonit, echte Verbindungen sein dürften. Damit soll durchaus nicht gesagt sein, daß Thugutts Ansicht unbedingt die richtige ist. Meiner Meinung nach sind alle bis jetzt dargelegten Argumente durchaus noch nicht hinreichend, um diese Frage zu entscheiden, vor allem halte ich eine Verallgemeinerung einer der beiden Ansichten dermalen für kaum zulässig. Es ist gar nicht ausgeschlossen, daß ein Teil der unter dem Namen »Tonminerale« oder »wasserhaltige Aluminiumsilikate« zusammengefaßten und mit den verschiedensten Namen belegten Mineralien, deren Homogenität vielfach bezweifelt werden muß, tatsächlich Gelgemenge im Sinne Stremmes sind; andererseits dürften sich aber auch wirkliche Tonerde-Kieselsäureverbindungen unter ihnen befinden; als solch letztere würden meiner Ansicht nach Halloysit und Montmorillonit in erster Linie in Betracht kommen.

In dem vorliegenden Montmorillonit glaube ich nun den krystalloiden Vertreter dieser Gruppe gefunden zu haben und bin der Meinung, daß es sich hier um eine chemische Verbindung handelt. Das Mineral, das ich im Jahre 1909 als Gel zuerst untersuchte, ist im Laufe sehr kurzer Zeit, wenigstens zum größten Teil, umkrystallisiert. Wenn im Jahre 1909 ein

1) H. Stremme, Zentralbl. f. Min. usw. 1908, 666.

2) H. Stremme, ebenda 1908, 622, 661; 1911, 205; 1913, 313.

3) St. J. Thugutt, ebenda 1911, 97; 1912, 35. Siehe über diese Frage auch: H. Stremme in C. Doelter, Handb. d. min. Chem. Bd. II/2, S. 30 ff.

Gelgemenge vorgelegen haben sollte, dasselbe aber heute krystallisiert erscheint, so müßte man annehmen, beide Gemengteile haben sich in kurzer Zeit in ihre krystallisierten Phasen umgewandelt. Daß nur einer der beiden Gemengteile sich umgewandelt habe, ist nach dem Seite 354 über die optische Untersuchung gesagten unwahrscheinlich, da, um diese Ansicht zu vertreten, ein sehr grobkörniges mechanisches Gemenge vorgelegen haben müßte oder später im Minerale eine Umlagerung stattgefunden haben müßte, die wenig wahrscheinlich ist. Nun sind aber beide Komponenten, die Kieselsäure (oder das Kieselsäurehydrat) und die Tonerde (oder das Tonerdehydrat), kolloide Substanzen, deren Umwandlungsgeschwindigkeit nach den bereits erwähnten Untersuchungen P. P. v. Weimarn's und C. Doelter's außerordentlich gering ist. Eine so rasche Umwandlung beider kolloider Verbindungen wäre daher wenig wahrscheinlich.

Man könnte auch daran denken, daß ursprünglich Gelgemenge vorgelegen haben, die miteinander eine krystallisierte Verbindung eingegangen seien, daß also die Entstehung einer chemischen Verbindung gleichzeitig mit dem Krystallinwerden stattgefunden habe. Eine derartige Reaktion im festen Zustande unter den Druck- und Temperaturverhältnissen an der Erdoberfläche ist aber ausgeschlossen.

Ob eine krystallinische Tonerde-Kieselsäureverbindung vorliegt oder etwa eine feste Lösung[1]), ist allerdings eine Frage, die nicht ohne weiteres entschieden werden kann. Unwahrscheinlich ist jedenfalls die Annahme, daß es sich um eine feste Lösung von Tonerde in Kieselsäure oder umgekehrt handelt; eher möglich wäre eine feste Lösung von SiO_2 in einem Tonerdesilikat, dessen Verhältnis $Al_2O_3 : SiO_2$ größer ist als 1 : 4 (etwa 1 : 3). Dies setzt aber seinerseits das Vorhandensein einer krystallisierten Tonerde-Kieselsäureverbindung in irgend einem stöchiometrischen Verhältnis voraus.

Jedenfalls erscheint die Annahme, der vorliegende krystallinische Montmorillonit sei eine Tonerde-Kieselsäureverbindung von der Formel:

$$Al_2Si_4O_{11} . 6\,H_2O$$

die einfachste.

Gegen ein Gelgemenge sprechen auch die Löslichkeitsverhältnisse dieses Minerals. Wegen der geringen, meinen Untersuchungen zu Gebote stehenden Materialmengen konnte nur die Löslichkeit des Montmorillonites von Bulgarien in Salzsäure quantitativ ermittelt werden.

2 g des Minerals wurden 1 Stunde lang mit Salzsäure gekocht. Die Lösung war gelb gefärbt (durch geringe Mengen von gelöstem Fe_2O_3); der Rückstand zeigte ebenfalls eine intensivere Gelbfärbung als das Ausgangsmaterial. Die Analyse der Lösung ergab in Prozenten:

---

1) Vgl. H. Stremme, Zentralbl. f. Min. usw. 1913, 318.

MgO	Spuren
CaO	—
Al_2O_3	1,41 %
Fe_2O_3	0,58
SiO_2	0,49
	2,48 %

Das Mineral ist somit in HCl schwer löslich. Auch dieser Umstand spricht aber dafür, daß es sich hier um kein Gelgemenge handelt. Überhaupt sollte, namentlich bei kolloiden Mineralien, die Löslichkeit in Salzsäure nicht als stets brauchbares Unterscheidungszeichen, ob eine Verbindung vorliegt oder nur ein Gemenge, verwendet werden. Die Löslichkeit einer Substanz ist ganz bedeutend von deren Dispersitätsgrad abhängig. Nun stellen kolloide Substanzen oft ungemein hoch disperse Körper dar; es wäre daher sehr unangebracht, aus Löslichkeitserscheinungen auf die chemische Natur zu schließen oder die Erfahrungstatsachen, die man an grobkörnigen Substanzen gewonnen hat, ohne weiteres auf sehr feinkörnige übertragen zu wollen. Auch im krystallinen Zustande spielt dieser Umstand eine Rolle. Krystallisierte Körper, die aus hoch dispersen Gelen entstanden sind, besitzen oft auch noch einen ziemlich hohen Dispersitätsgrad, wenn auch im allgemeinen Umkrystallisierung mit Kornvergrößerung verbunden zu sein pflegt. Aus geringer Löslichkeit wird man im allgemeinen auf eine enge Verbindung (in unserem Falle also chemische Verbindung) der einzelnen Bestandteile schließen können; bei größerer Löslichkeit aber nicht ohne weiteres auf ein Nichtvorhandensein derselben.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird das vorliegende Mineral aber nach längerem Kochen vollständig aufgelöst.

Die Eigenschaften des vorliegenden Minerales stimmen mit denen des Montmorillonites überein. So wird der eben erwähnte Zerfall sowohl von v. Hingenau, als auch von R. Helmhacker angegeben, namentlich bei letzterem Vorkommen scheint dieser Zerfall noch intensiver gewesen zu sein, da gesagt wird, daß das Mineral zu einem Brei zerfällt.

Das Gleiche gilt für die Löslichkeit; Helmhacker gibt für den Montmorillonit von Macskamezö in gleicher Weise nur teilweise Zersetzbarkeit auch in kochender konzentrierter Salzsäure an; dagegen löst er sich vollständig in kochender Schwefelsäure. Ebenso ist das Lötrohrverhalten dem von Helmhacker angegebenen analog.

Der Unterschied besteht nur darin, daß der Montmorillonit von der Progreßgrube in Bulgarien krystallisiert ist.

An obige Ausführungen seien einige Bemerkungen über den Umwandlungsvorgang des Kolloides in das Krystalloid, der sich in dem Mont-

morillonit aus Bulgarien gewissermaßen vor unseren Augen abgespielt hat, angereiht.

Der kolloide Zustand einer Substanz gilt als ein labiler und man sagt, die kolloiden Körper haben alle die Tendenz, sich in die krystalline Phase umzuwandeln, jedoch ist für die verschiedenen Substanzen die Umwandlungsgeschwindigkeit innerhalb sehr weiter Grenzen sehr verschieden. Es gibt kolloide Körper, die sich sofort, oder sehr kurze Zeit nach ihrer Entstehung in das Krystalloid verwandeln, sodaß das kolloide Stadium nur schwer zu beobachten und noch schwerer zu untersuchen ist (Beispiel aus dem Mineralreich: das $CaCO_3$), und dann gibt es Substanzen, bei denen die Umwandlungsgeschwindigkeit unendlich klein ist. Wie bereits erwähnt[1]), kennen wir eine Reihe von Mitteln, die diese Umwandlungsgeschwindigkeit erhöhen. Auch in der Natur zeigen solche Verbindungen, also die Mineralgele und die Gläser, einen allmählichen Übergang in das Krystalloid; so sprechen wir bei den Gläsern von allmählicher Entglasung und bei den Mineralgelen kennen wir solche, die zum Teil krystallisiert, zum Teil noch gelartig sind; z. B. ist der Meerschaum ein solches Mineral. Dabei ist aber die Frage zu beantworten, wie diese Umwandlung, von der wir Zwischenstufen kennen, vor sich gegangen ist und wie sie beginnt. Wir können uns diesen Vorgang etwa so denken, daß jedes Gel und jedes Glas gleich nach der Entstehung sich umzuwandeln beginnt, daß sich Krystallisationszentren zu bilden beginnen, die zuerst von der denkbar geringsten Dimension sind, also der Größe der Moleküle nahestehen oder ihr gleichkommen, die also die Bildung der ersten krystallisierten physikalischen Moleküle, die bereits die Eigenschaften des krystallinen Endproduktes besitzen, darstellen; die anderen kleinsten Teilchen bleiben aber noch im Gelzustande und erst allmählich kommen auch sie der Reihe nach zur Umwandlung. Je langsamer nun das vor sich geht, umso geringer ist die Umwandlungsgeschwindigkeit.

Legt man aber die Vorstellung von P. P. v. Weimarn über die Natur des kolloiden Zustandes solchen Betrachtungen zugrunde, so ist die Erklärung dieses Vorganges meiner Meinung nach einfacher. Nach Weimarn[2]) gibt es überhaupt keinen kolloiden Zustand und auch die Gläser und Gele sind krystallisierte Körper. Es bestehen nur Unterschiede im Dispersitätsgrade und Gläser und Gele stellen nur viel höher disperse Systeme dar, als die betreffenden Krystalloide. Die hoch dispersen Substanzen werden mit der Zeit immer niedriger dispers, d. h. es tritt Kornvergrößerung ein und die früher für unsere Mittel unerkennbaren Einzelkörperchen, deren ursprüngliche Kleinheit den Molekülen nahe stehen dürfte, werden allmählich

1) Siehe unter anderem die Versuche von C. Doelter, l. c.

2) P. P. v. Weimarn, Zur Lehre von den Zuständen der Materie, Dresden 1914. Kolloidzeitschrift Bd. 2—5. Siehe auch Grundzüge der Dispersoidchemie, Dresden (1911).

auch für uns erkennbar und wir nennen dann den Körper krystallisiert. Die Erkennung des krystallisierten Zustandes erfolgt gewöhnlich durch die optische Untersuchung, also durch die Feststellung der Doppelbrechung; gerade diese Doppelbrechung ist aber bei vielen aus Gelen durch Umwandlung entstandenen krystallisierten Mineralien recht niedrig und daher bei feinkörnigen oder feinfaserigen Substanzen, bei denen im optischen Präparat (die ja bei derartigen schwer oder gar nicht schleifbaren Substanzen niemals wirklich dünne Blättchen darstellen), sich Fasern und Körnchen vielfach überlagern, oft sehr schwer festzustellen.

Ich halte diese Erklärung des Umwandlungsvorganges Kolloid in Krystalloid für die einfachere und der Standpunkt Weimarn's in der Frage nach der Natur des kolloiden Zustandes dürfte nicht unrichtig sein.

Die allmähliche Umkrystallisierung eines Gels, wie sie das untersuchte Silikat zeigt, ist ein der Entglasung vollständig analoger Vorgang; beides sind Kornvergrößerungen. Wie bei den Gläsern Temperatur- und Druckerhöhung die Umwandlung begünstigen, so geschieht dies auch bei den Gelen, wie die bereits erwähnten Versuche C. Doelter's und viele Untersuchungen Weimarn's gezeigt haben. Wie zwischen Schmelzlösungen und erstarrten Gläsern sehr enge Beziehungen herrschen, so besteht ähnlich Analogie zwischen wäßrigen Lösungen und Hydrogelen. Wie aus Lösungen, die den Gedanken Weimarn's[1]) folgend im Momente der Auskrystallisation Suspensionen darstellen, direkt krystallisierte, also Körper von niedrigem Dispersitätsgrad, oder aber hochdisperse, sogenannte Kolloide oder nach Weimarn besser Dispersoide, sich abscheiden können, so können Schmelzen krystallin oder glasig erstarren.

Der Unterschied zwischen Gläsern und Mineralgelen ist in erster Linie ihre verschiedene Genesis. Die Mineralgele, die ja ausnahmslos Hydrogele sind, bilden sich aus wäßrigen Lösungen und zwischen den feinen und feinsten Teilchen wird Wasser festgehalten; durch allmähliche Kornvergrößerung, also langsames Krystallinwerden, werden die Hohlräume immer weniger, und dabei im einzelnen größer und das Mineral gibt einen Teil seines Wassers ab. Daher kleben viele aus Kolloiden umkrystallisierte Mineralien an der Zunge (z. B. Meerschaum und Kacholong). Die Gläser bilden sich aus dem Schmelzflusse, bei Temperaturen, bei denen Wasser in flüssiger Form nicht existenzfähig ist, und so fehlt dieses mechanisch festgehaltene Wasser. Die Aneinanderfügung der einzelnen kleinsten, den Dispersitätsgrad des betreffenden Glases bestimmenden Teilchen ist eine bedeutend engere, die darin den krystallisierten Körpern näher kommen. Daher ist die Härte der Gläser auch stets größer als die der Mineralgele und der Härteunterschied zwischen Krystall und Glas ist verhältnismäßig

1) P. P. v. Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie, Dresden 1911, 35.

gering. Es gibt indessen ein Mineralgel, das auch glasartig ist; es ist dies der Hyalith, der nur wenig Wasser enthält und in seinem Äußeren viel mehr einem Glas als einem Gel gleicht. Bei diesem Mineral muß die Aneinanderreihung der (sehr kleinen) kleinsten Teilchen eine sehr enge sein. Dieser Opal dürfte sich im allgemeinen bei höheren Temperaturen bilden (z. B. Hyalith in Kohlenbrandgesteinen, die F. Cornu[1]) aus dem böhmischen Mittelgebirge beschrieben hat).

Im allgemeinen scheinen die Gläser eine geringere Umwandlungsgeschwindigkeit zu besitzen als die Mineralgele.

Der Montmorillonit von Bulgarien ist in seinem dermaligen Zustande eine ähnliche Bildung wie manche Meerschaumvorkommen, die vollständig krystallisiert, oder zum Teil noch gelartig vorkommen, also noch in der Umwandlung begriffen sind. Solche Bildungen besitzen Eigenschaften kolloider Körper: kapillar gebundenes Wasser in größeren Mengen, Kleben an der Zunge, die äußere Form; und gleichzeitig auch krystalloider: Doppelbrechung, Wachstumserscheinungen.

II. Die Gelform des Planerites.

Durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Professors Dr. K. A. Redlich kam ich in den Besitz von Stücken eines Phosphates aus der Manganagerstätte der Arschitza bei Jakubeny in der Bukowina. Nach Mitteilungen von Professor Redlich setzen dort in einem Glimmerschiefer Kieselmanganlinsen auf; durch Zersetzung bilden sich Manganoxyde, Limonit und das vorliegende Phosphat. Ein ähnliches Vorkommen findet sich am Brandberge bei Leoben, wo mit Eisenerzen und Tonmineralien Phosphate vorkommen.

Die Herkunft der Phosphorsäure bleibt allerdings, wie bei den meisten Phosphaten der Erzlagerstätten, unaufgeklärt; ihr wird vielfach organischer Ursprung zugeschrieben, wahrscheinlicher ist die Bildung des Phosphates durch lokale Anreicherung aus dem ganz geringe Mengen von Phosphorsäure enthaltenden Limonit.

Eigenschaften des Phosphates.

Es liegen Stücke von weißer und blauer Farbe vor, die, wie die späteren analytischen Untersuchungen zeigten, sich nur durch den CuO-Gehalt der blauen Stücke unterschieden. Das weiße Mineral ist viel unreiner als das blaue und von feinen Eisenhydroxydschnüren dicht durchzogen. Daher

[1]) F. Cornu, Tschermaks min. u. petrogr. Mitteil. 1907, **25**, 235. Ausz. diese Zeitschr. **45**, 426.

wurde das blaue Phosphat zuerst und eingehender untersucht. Es ist ein dichtes kolloides Mineral und klebt stark an der Zunge.

Unter dem Mikroskope ist es isotrop und erscheint bei sehr hoher Vergrößerung aus feinen, undeutlich abgegrenzten Körnchen zusammengesetzt. Der Brechungsquotient wurde im Na-Licht bestimmt mit:

$$N = 1{,}5167.$$

Die Härte ist etwas unter 2. Die Dichte zu bestimmen hat an hochdispersen, Flüssigkeiten adsorbierenden Gelmineralien keinen Wert.

Vor dem Lötrohr gibt es rasch sein Wasser ab, färbt sich teilweise dunkelrot und ist nur an den Kanten schwer schmelzbar. Im Glaskölbchen gibt es leicht sein Wasser ab und färbt sich beim längeren Glühen grau. Mit Kobaltsolution geglüht wird das Mineral dunkelblau (Al_2O_3-Reaktion); es gibt P_2O_5-Reaktion mit Magnesia.

In Säuren ist das Mineral beim Erwärmen leicht löslich.

Analytische Untersuchung.

Die quantitative Analyse hatte das nachstehende Ergebnis:

	1	2
MgO	0,18%	nicht best.
CuO . . .	3,81	—
Al_2O_3 . . .	30,46	—
Fe_2O_3 . . .	0,54	—
SiO_2 (löslich) .	0,16	—
P_2O_5 . . .	29,06	27,89%
H_2O	34,07	34,21
Unlöslich . .	1,49	—
	99,77%	

Eine zweite Bestimmung an einem anderen Stücke ergab die Werte unter 2.

Die Bestimmung der Phosphorsäure war nach der Methode von Woy[1]), beziehungsweise nach dem von Woy modifizierten Sonnenscheinschen Verfahren durchgeführt worden. In einer anderen Probe war die Summe Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5 durch Fällung mit Ammoniak bestimmt worden. Das Kupferhydroxyd geht dabei bei ganz geringem Überschuß an Ammoniak vollständig in Lösung. In einer weiteren Probe wurde das Fe_2O_3 titrimetrisch bestimmt und aus $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + P_2O_5$ die Menge des Al_2O_3 aus der Differenz bestimmt, nachdem die Zahlen für Fe_2O_3 und für P_2O_5 bekannt waren. Im Filtrat des Niederschlags mit Ammoniak wurde die Magnesia bestimmt und das Fehlen des Kalkes festgestellt.

---

1) Woy, Chemiker Zeitung (1897), **21**, 442.

Aus der Analyse geht hervor, daß die Tonerde und die Phosphorsäure in diesem Mineral im Verhältnis $Al_2O_3 : P_2O_5 = 3 : 2$ vorhanden sind, so wie dies beim Wavellit der Fall ist. Es wurden daher die Analysenzahlen in der Weise verändert, daß CuO, MgO, SiO_2 und das Unlösliche abgezogen wurden und auf 100,00% umgerechnet wurde. Man erhält dann die nachstehenden Zahlen:

	1a
Al_2O_3	32,36%
Fe_2O_3	0,58
P_2O_5	30,87
H_2O	36,19
	100,00%

Das Verhältnis ist danach:

$$Al_2O_3 : P_2O_5 : H_2O = 3 : 2 : 18.$$

Dabei ist angenommen, daß ein Teil der Tonerde durch Eisenoxyd vertreten ist. Es bleibt dann allerdings ein kleiner Überschuß an Wasser, der wiederum etwas zu klein ist, um $20\,H_2O$ auszumachen. Es würde sich somit die Formel ergeben:

$$3\,Al_2O_3 . 2\,P_2O_5 . 18\,H_2O \text{ oder } Al_6P_4O_{19} . 18\,H_2O.$$

Da es sich um ein Gel handelt, bei dem der Wassergehalt von der Dampftension abhängig ist, so kann man die Formel schreiben:

$$Al_6P_4O_{19} . nH_2O.$$

Im vorliegenden Fall liegt das n zwischen 18 und 20.

Über die Art und Weise, wie das Wasser entweicht, wurden nachstehende Untersuchungen ausgeführt:

über conc. H_2SO_4 bei 18°	entweichen	1,91%,
bei 100°	»	18,53
» 200	»	30,75
» 300	»	33,45
» 350	»	34,11

Das Wasser entweicht somit kontinuierlich und aus der Dehydratation läßt sich auf die Art und Weise, wie das Wasser gebunden ist, kein sicherer Schluß ziehen. Wahrscheinlich ist etwa die Hälfte des Wassers mechanisch enthalten (siehe S. 365 und 367). Bei diesen Temperaturen trat keine Verfärbung ein.

Aus diesen analytischen Untersuchungen ergibt sich, daß das vorliegende Phosphat dem Wavellittypus angehört, dem das Tonerde-Phosphorsäureverhältnis 3 : 2 zukommt. Von den Phosphaten dieser Gruppe steht es am nächsten dem Coeruleolactin, von dem folgende Analysen bekannt geworden sind:

	3	4
MgO . . .	0,20%	—
CaO . . .	2,41	—
CuO . . .	1,40	4,25%
ZnO . . .	Spuren	—
Al_2O_3 . . .	35,11	38,27
Fe_2O_3 . . .	0,93	—
SiO_2 . . .	1,82	—
P_2O_5 . . .	36,33	36,31
H_2O . . .	21,23	21,70
F	Spuren	—
Unlöslich . .	—	0,54
	99,43%	101,07%

3 ist Coeruleolactin von der Grube Rindsberg bei Katzenellenbogen in Nassau, den Th. Petersen[1]), der dem Mineral auch den Namen gab, analysierte; 4 ist der Coeruleolactin von East Whiteland Township, Chester Co. in Pennsylvanien, den F. A. Genth[2]) untersuchte.

Diese Analysen führen zur Formel:

$$3\,Al_2O_3 . 2\,P_2O_5 . 10\,H_2O.$$

Das Phosphat von Jakubeny stimmt, besonders mit dem Coeruleolactin der Analyse 4 mit Ausnahme des Wassergehaltes gut überein.

Wenn wir die Zusammensetzung des Minerales bei 100° berücksichtigen (siehe Analyse 9 auf S. 367), so sehen wir, daß wir bei dieser Temperatur für unser Mineral ebenfalls zur Formel $3\,Al_2O_3 . 2\,P_2O_5 . 10\,H_2O$ kommen, wenn wir den CuO-Gehalt nicht berücksichtigen.

Bei diesen zur Erklärung der chemischen Zusammensetzung des vorliegenden Phosphates ausgeführten Überlegungen und Vergleichen war der Gehalt an CuO als Verunreinigung, beziehungsweise nicht als konstituierender Bestandteil des Minerales angenommen worden. Es gibt mehrere Kupfer-haltige Phosphate, bei denen man den Kupfergehalt als mechanische Beimengung annimmt, so z. B. der Coeruleolactin und der Planerit, über dessen Beziehungen zum vorliegenden Minerale noch die Rede sein wird. Beim Türkis sind die Meinungen geteilt; während P. Groth[3]) und F. W. Clarke[4]) das Kupfer als nicht chemisch im Türkis gebunden betrachten, halten andere, namentlich S. L. Penfield[5]) und W. T. Schaller[6]),

1) Th. Petersen, Neues Jahrb. f. Min. usw. 1871, 355.

2) F. A. Genth, Miner. Rep. Pennsylv. 1875, 143.

3) P. Groth, Tabell. Übersicht. (Braunschweig 1898), 97.

4) F. W. Clarke, Amer. Journ. (1886), **32**, 211. Diese Zeitschr. (1887), **12**, 509.

5) S. L. Penfield, Diese Zeitschr. (1900), **33**, 542.

6) W. T. Schaller, Diese Zeitschr. 1912, **50**, 122.

das CuO für integrierende Bestandteile des Türkises. Namentlich Schaller rechnet aus seiner Analyse an reinem Türkis eine recht einfache Formel für dieses Mineral $CuO . 3 Al_2O_3 . 2 P_2O_5 . 9 H_2O$; beziehungsweise in der Schreibweise Penfield's $Cu(OH) . 6 [Al(OH)_2] . H_5 . (PO_4)_4$.

Auch bei dem vorliegenden Phosphate ergibt sich, wenn man das CuO als gebunden annimmt, annähernd ein stöchiometrisches Verhältnis.

	5	6
CuO . . .	3,9 %	4,0 %
Al_2O_3 . . .	31,1	31,0
Fe_2O_3 . . .	0,6	—
P_2O_5 . . .	29,7	28,7
H_2O	34,7	36,3
	100,0 %	100,0 %

Unter 5 ist die Analyse des Minerales nach Abzug vom Unlöslichen, von MgO und SiO_2 angeführt. Dies würde angenähert einem Molekularverhältnisse von:

$$CuO : Al_2O_3 : P_2O_5 : H_2O = 1 : 6 : 4 : 40$$

entsprechen, und die Formel würde dann lauten:

$$CuO . 6 Al_2O_3 . 4 P_2O_5 . 40 H_2O.$$

Dieser Formel entsprechen die unter 6 angeführten Zahlen.

Der Wassergehalt ist ein wenig zu niedrig.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Coeruleolactin von East Whiteland in Chester Co; auch bei diesem Minerale ergibt sich, wenn man das CuO chemisch gebunden annimmt, ein stöchiometrisches Verhältnis.

	7	8
CuO	4,2 %	4,9 %
Al_2O_3 . . .	38,3	37,8
P_2O_5	36,3	35,1
H_2O	21,7	22,2
	100,5 %	100,0 %

Unter 6 ist die Analyse F. A. Genth's unter Weglassung des Unlöslichen gegeben. Aus dieser Analyse kann man auf das Molekularverhältnis:

$$CuO . 6 Al_2O_3 . 4 P_2O_5 . 20 H_2O$$

schließen, dem die unter 7 oben angeführten Zahlen entsprechen.

Über den Wassergehalt kann hier nichts Näheres mitgeteilt werden, da keine Versuche angestellt worden sind.

Wenn man die chemische Zusammensetzung des von mir analysierten Phosphates bei 100° ausrechnet, so erhält man folgende (9) Werte, wenn man MgO, SiO_2 und das Unlösliche abzieht und auf 100% umrechnet:

	9
CuO	4,6%
Al_2O_3	37,0
Fe_2O_3	0,6
P_2O_5	35,3
H_2O	22,5
	100,0%

Das sind Zahlen, die mit denen für die Formel $CuO.6Al_2O_3.4P_2O_5.20H_2O$ vollständig übereinstimmen, wenn man die Menge des Fe_2O_3 als isomorphe Vertretung eines Teiles von Al_2O_3 annimmt. Das vorliegende amorphe Phosphat ist bei 100° chemisch mit dem Coeruleolactin identisch.

Betrachtet man das bei 100° entfernbare Wasser als mechanisch gebunden — ein Vorgehen, zu dem man allerdings nicht unbedingt berechtigt ist — so kann man das Phosphat von Jakubeny als die Gelform des Coeruleolactins betrachten, die beiläufig noch einmal soviel Wasser enthält, als das krystallisierte Mineral.

Wenn bei den beiden Phosphaten CuO nicht als mechanische Beimengung aufgefaßt wird, so ergeben sich auch Beziehungen zum Türkis. Seine Formel ist, wie bereits erwähnt wurde, nach W. T. Schaller's neuesten Untersuchungen $CuO.3Al_2O_3.2P_2O_5.9H_2O$. Der Coeruleolactin würde dann sich vom Türkis durch den um die Hälfte kleineren CuO-Gehalt und einen etwas größeren Wassergehalt unterscheiden.

Ob und wieviel Hydroxyl in dem krystallisierten Coeruleolactin vorhanden ist, darüber liegen keine Untersuchungen vor, die darüber einigen Aufschluß geben könnten. An dem Phosphat von Jakubeny läßt sich ebenfalls keine einschlägige Frage erörtern, denn das Wasser entweicht kontinuierlich aus dem Mineral (siehe S. 364). Türkis gibt fast sein ganzes Wasser zwischen 200° und 400° ab, wie W. T. Schaller gezeigt. Hierin sind somit keine Beziehungen zu finden.

Nach den angeführten Untersuchungen erscheint es demnach wahrscheinlich, daß das Phosphat von Jakubeny die Gelform des Coeruleolactins von East Whiteland in Chester ist.

Der Coeruleolactin von Nassau, den Th. Petersen[1]) untersuchte, der auch dem Mineral den Namen gab, enthält bedeutend weniger CuO und Petersen deutet das Mineral als Gemenge von Kupfer-, Kalk-, Magnesia-Phosphat mit dem Tonerdephosphat, welch letzteres er Coeruleolactin nannte.

1) Th. Petersen, Neues Jahrb. f. Min. usw. 1871, 353.

(Der Name ist sicher unglücklich gewählt, weil nach Petersen gerade das färbende *Cu*-Phosphat gar nicht dem Mineral angehört.)

Identität von Coeruleolactin mit Planerit.

R. Hermann[1]) hat unter dem Namen Planerit von den Gumeschewsk-Kupfergruppen im Ural ein Phosphat mit folgender Zusammensetzung beschrieben:

FeO	3,52 %
CuO	3,72
Al_2O_3	37,48
P_2O_5	33,94
H_2O	20,93
	99,59 %

Er rechnete daraus die Zusammensetzung:

$$4(Al_6P_4O_{19}.9H_2O).3[(Cu, Fe)O.H_2O].$$

Das FeO rührt von beigemengtem Limonit her. R. Hermann sieht auch das *Cu*-Hydrat als eine fremde Beimengung an.

Das FeO wird also wohl zum Teil in der Oxydform in diesem Mineral vorhanden gewesen sein. Wenn man nun annimmt, daß ein Teil dieses FeO-Gehaltes die fehlende Menge von CuO vertreten hat, so könnte man ebenfalls auf die Formel des Coeruleolactins $CuO.6Al_2O_3.4P_2O_5.20H_2O$ kommen. Meiner Ansicht nach sind Planerit und Coeruleolactin miteinander identisch. Wenn man das CuO in welcher Form auch immer als Beimengung annimmt, so bestand noch weit mehr gar kein Grund, den Coeruleolactin vom Planerit abzutrennen und wahrscheinlich hat Th. Petersen den Planerit R. Hermann's nicht gekannt, beziehungsweise übersehen. Auch die übrigen Eigenschaften, die allerdings nur spärlich bekannt sind, stimmen ziemlich überein. Beide Mineralien sind kryptokrystallin bis mikrokrystallinisch, bei beiden ist die Härte 5. Die Färbung des Planerites ist mehr grün, die des Coeruleolactins mehr blau (wie auch die des von mir untersuchten Phosphates). A. Lacroix[2]) hat die Doppelbrechung des Planerites, der nach ihm aus fächerförmigen Individuen zusammengesetzt ist, mit $N_\gamma - N_\alpha = 0{,}0095$ bestimmt.

Nach dem Vorstehenden gibt es wohl kaum mehr einen Zweifel, daß Coeruleolactin und Planerit identisch sind. Da dem Planerit die Priorität gebührt, so ist der Name Coeruleolactin aus der Liste der Mineralien zu streichen. Das hier untersuchte Phosphat von Jakubeny stellt demnach die Gelform des Planerites dar.

---

1) R. Hermann, Bull. Soc. Nat. Moscou (1862), **35** (2), 240 und Journ. f. prakt. Chem. **88**, 193.

2) A. Lacroix, Bull. Soc. Min. Paris (1886), **9**, 3. Ausz. diese Zeitschr. **13**, 643.

Der Kupfergehalt des Planerites.

Es ist nun die Frage zu entscheiden, ob das CuO als Oxyd oder als Hydroxyd mechanisch beigemengt erscheint, welcher Ansicht Petersen, Hermann und F. A. Genth sind, oder ob das Kupfer chemisch gebunden ist. Im vorstehenden ist gezeigt worden, daß im Original-Planerit, im Planerit (Coeruleolactin) von East Whiteland und in dem von Jakubeny nach den Analysenzahlen sich eine chemische Bindung des CuO ergeben könnte. Der Planerit (Coeruleolactin) Petersen's von Katzenellenbogen besitzt aber einen bedeutend niedrigeren CuO-Gehalt.

In Jakubeny kommt neben dem blauen Phosphat auch ein weißes, recht unreines vor, wie bereits S. 362 erwähnt worden ist; niemals aber treten nach dem mir vorliegenden Materiale weiße und blaue Partien an einem Stücke auf.

Ich nahm an ausgesucht reinem Material dieses Vorkommens, das allerdings nur in sehr geringen Mengen erhalten werden konnte, eine Analyse vor.

	1	2
MgO	0,36 %	
CaO	Spuren	
CuO	—	
Al_2O_3	31,00	
Fe_2O_3	0,92	59,82 % ($Al_2O_3 + Fe_2O_3 + P_2O_5$)
P_2O_5	28,84	
SiO_2	0,21	
H_2O	34,78	35,40
Unlöslich	2,55	3,11
	98,66 %	

Die Bestimmungen von $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + P_2O_5$ und von H_2O wurden wiederholt (2).

Dieses Kupfer-freie Phosphat entspricht in gleicher Weise wie das blaue dem Verhältnis $Al_2O_3 : P_2O_5 = 3 : 2$. Es liegt also hier das Kupfer-freie Gel des Planerites vor und durch dieses gleichzeitige Vorkommen gewinnt die Möglichkeit, daß im blauen Phosphat das CuO mechanisch gebunden sei, an Wahrscheinlichkeit.

Da der vorliegende Planerit ein Gel ist, so ist es leicht möglich, daß das CuO adsorptionsartig gebunden ist. E. Kohler[1]) beschreibt Ver-

1) E. Kohler, Zeitschr. f. prakt. Geolog. 1903, **11**, 49. Diese Zeitschr. 1906, **41**, 652.

suche, die er mit tonartigen Substanzen, vor allem Kaolin, gemacht hat. (Kaolin ist zwar nach den neuesten Untersuchungen kein Gel, steht aber, besonders wenn man Weimarns Ansichten akzeptiert, den Gelen sehr nahe und dürfte wahrscheinlich als Gel entstanden sein. Die Frage ist allerdings noch nicht gelöst.) Er ließ Lösungen von Kupfersalzen (auch Blei- und Eisensalzen) durch Kaolin, der in einem mit Filtrierpapier verschlossenen Glastrichter eingeschichtet war, fließen, sodaß die Lösungen allmählich die Kaolinschicht passieren mußten. Durch diesen Vorgang wurden die Kupfersalzlösungen zerlegt, indem der Kaolin CuO adsorbierte und die blaue Lösung in farblosem Zustand den Trichter verließ; besonders führt Kohler Versuche mit einer 6%igen Kupferammoniumsulfatlösung an, bei der der Lösung alles Kupfer entzogen wurde, sodaß im Filtrat auch mit Ferrocyankalium kein CuO mehr nachgewiesen werden konnte.

In entsprechender Weise wurde mit dem feinstgepulverten weißen Phosphat vorgegangen, indem ein Filter damit angefüllt wurde und eine 2%ige Lösung von Kupferammoniumsulfat durchsickern gelassen wurde; die Lösung floß farblos und CuO-frei durch. Das Pulver nahm zuerst eine grüne Färbung an, die nach etwa 12 Stunden ins Blaue überging und der des blauen Phosphates von Jakubeny vollkommen glich.

Es wurde, um beiläufig ein Bild der Menge CuO, die das Phosphat zu adsorbieren imstande sei, zu erhalten, durch 5 g feines Pulver solange eine 3%ige Lösung dieses Salzes durchsickern gelassen, bis die Lösung nicht mehr vollkommen farblos durchrann und daraus die Menge des adsorbierten CuO bestimmt. Es konnten 5,8% CuO adsorbiert werden. Der Versuch ergibt nur angenähert einen richtigen Wert, da ja auch dann, wenn die austretende Lösung schon gefärbt war, noch etwas CuO adsorbiert werden konnte. Ein Vergleich der Färbungsintensität im Ausflußrohr des Filtriertrichters mit der Farbe der Ausgangslösung in einem angenähert gleichweiten Glasrohr zeigte aber, daß diese noch adsorbierten Mengen nur sehr geringe sein können.

Damit scheint nun wohl der Beweis erbracht, daß beim Planerit von Jakubeny das CuO nur adsorbiert ist und daß der stöchiometrische CuO-Gehalt nur ein zufälliger ist.

Es wäre natürlich nicht ausgeschlossen, daß der Coeruleolactin von Whiteland und der Planerit von den Gumeschewsk-Kupfergruben das CuO chemisch gebunden enthalten; da aber darüber keine Untersuchungen vorliegen und auch die Autoren das CuO für mechanisch beigemengt halten, so erscheint der Schluß wohl berechtigt, daß Planerit (also auch der von diesem irrtümlich abgetrennte Coeruleolactin) ein Tonerdephosphat, chemisch

vom Wavellittypus, sei, das mechanisch *CuO* beigemengt enthält und sowohl in krystallisierter Form, als auch als Gel vorkommt. Die Beschreibungen der krystallisierten Planeritvorkommen lassen es als wahrscheinlich erkennen, daß auch diese Vorkommen ursprünglich kolloider, oder, besser gesagt, dispersoider Natur waren.

Mineralogisches Institut (Hofrat Doelter) der Universität Wien, Juni 1915.

XVIII. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

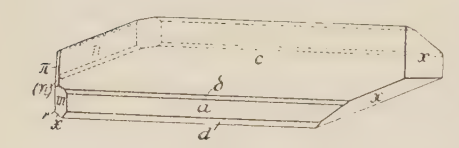
1. A. L. W. E. van der Veen (in Amsterdam): **Krystallform des Diphenyljodoniumchlorids** $C_{12}H_{10}JCl$[1]).

Spec. Gew. 1,67 (Genauigkeit 0,005).

Monoklin sphenoïdisch.

$$a : b : c = 1,2195 : 1 : 1,1871; \quad \beta = 102^\circ 15'.$$

Krystallisiert aus wässeriger Lösung, in farblosen pinakoidalen nach der b-Axe verlängerten Individuen. Merkwürdigerweise entstehen dabei nur linke Krystalle, wie der abgebildete. Der Habitus wird von den Pinakoiden c und a bestimmt und die Polarität wird ausgeprägt durch die Prismenflächen n an einer Seite und das Sphenoid x am anderen Ende der b-Axe. Die mittlere Länge der gemessenen Krystalle war 5 mm.



	Berechnet:	Beobachtet:
$a : m = (100) : (1\bar{1}0) =$	—	*56° 0′ (Genauigkeit 5′)
$c : d = (00\bar{1}) : (10\bar{1}) =$	—	*50 10 (Genauigkeit 5′)
$a : \delta = (100) : (101) =$	39° 30′ 2″	39 33
$c : m = (001) : (1\bar{1}0) =$	80 15 18	81 56
$c : n = (001) : (1\bar{3}0) =$	86 43 55	87 27
$c : x = (00\bar{1}) : (1\bar{3}\bar{4}) =$	43 34 7	43 15
$c : r = (00\bar{1}) : (1\bar{3}\bar{1}) =$	77 35 49	77 3
$c : \pi = (001) : (1\bar{3}3) =$	48 22 12	48 3
$c : x = (00\bar{1}) : (134) =$	43 34 7	43 55

Spaltbarkeit nach a (100) vollkommen.

Optische Axenebene b (010). Axenwinkel groß. Mittlerer Brechungsindex 1,74. Maximale Doppelbrechung etwa 0,02.

Eine Verwandtschaft des Diphenyljodoniums mit dem Thallium, wie sie V. Meyer vermutete, würde nur Ausdruck finden in dem pinakoidalen Habitus

---

1) Dargestellt von E. H. Büchner nach der Methode von Viktor Meyer, Ber. D. Chem. Ges. **27**, S. 426, 502, 1592.

der beschriebenen Krystalle und der kubischen Spaltbarkeit des Thalliumchlorids Mehr Übereinstimmung in Habitus und Spaltbarkeit zeigen die Krystalle des Ammoniumtartrats, jedoch liegt die chemische Verwandtschaft hier fern.

Das entsprechende Jodid lag nur in Krystallnadeln vor, so daß etwaige mit dem Chlorid verwandten Eigenschaften nicht näher festgestellt werden konnten.

2. W. Stortenbeker (im Haag): **Die Krystallformen der beiden Naphtole.**

Krystallmessungen der Naphtole sind veröffentlicht von Groth[1]), Liweh[2]), Wyrouboff[3]), Negri[4]). Dieselben haben zum Teil den Anschein nicht übereinzustimmen, bzw. sich nicht auf dieselben Körper zu beziehen; aber im Grunde tun sie es doch, wie ich im folgenden zu zeigen versuche.

Als Lösungsmittel hat man gebraucht: Benzol + Chloroform (Groth), Schwefelkohlenstoff (Liweh), Alkohol (Negri) und Alkohol + Campher (Wyrouboff); ich erhielt die besten Krystalle aus einem Gemisch von Ligroïn und Äther.

Auch die Methode von Wyrouboff: Langsames Verdunsten der alkoholischen Lösung eines innigen Gemisches des betr. Naphtols und Campher, wurde versucht, führte aber zu keinen guten Resultaten, gleichwohl schien ein Zusatz von ein wenig Campher zur ätherischen Lösung einen günstigen Einfluß auf die Größe der Krystalle zu haben.

Die Krystalle sind meistens etwas bräunlich, stark glänzend; aber die Reflexe sind nur ausnahmsweise gut, meistens doppelt oder verwaschen.

α-Naphtol. Die aus Ligroïn + Äther erhaltenen Krystalle waren denen Wyrouboffs ähnlich; nach seiner Aufstellung fand ich p' $(1\bar{1}0)$ stark vorherrschend, p (110) schmal, q (130) ebenso, oft fehlend; z (011) und z' $(0\bar{1}1)$ als sehr kleine dreieckige Flächen, (101) selten. Außerdem bilden sich zwischen p' und z' stark gekrümmte, glänzende Flächen, wodurch die Krystallplättchen keilförmig zugespitzt erscheinen; dieselben liegen entweder mit p' und z' in einer Zone, ungefähr in der Lage $(2\bar{3}1)$, $(3\bar{4}1)$, oder auch etwas außerhalb derselben, wie $(2\bar{3}2)$ usw. Die Winkel $(\bar{1}10):(011)$ und $(1\bar{1}0):(0\bar{1}1)$ sind einander innerhalb der Fehlergrenzen, die hier leider ziemlich groß sind, gleich, wodurch Wyrouboffs Ansicht, daß rhombische Symmetrie vorliegt, bestätigt werden würde[5]).

Groth und Negri haben aber die Krystalle als monoklin betrachtet mit Wyrouboffs Prismenzone senkrecht zur Symmetrieebene. Dimorphie war also nicht ausgeschlossen, aber eine Vergleichung der Winkelwerte zeigt, daß dieselbe nicht wahrscheinlich ist.

---

1) Lieb. Ann. **152**, 284 (1869); Pogg. Ann. **141**, 38 (1870).

2) Diese Zeitschr. **11**, 249 (1886).

3) Bull. Soc. Min. **13**, 73 (1890); diese Zeitschr. **21**, 266 (1893).

4) Gazz. Chim. **23** (II), 375 (1893); diese Zeitschr. **25**, 411 (1896).

5) Wie Herr Prof. v. Groth mir gütigst mitteilt, ist es inzwischen Herrn Dr. Steinmetz gelungen zu zeigen, daß die Symmetrie doch monoklin ist (s. die folgende Mitteilung).

	Groth	Negri	Wyrouboff	Stortenbeker	
				Berechnet aus $a:b:c =$ 0,6122 : 1 : 0,4236	Gefunden
$p:p' = (110):(1\bar{1}0)$	62° 40′	63° 11′	63°		*62° 57′
$p:q = (110):(130)$		29 42	30	29° 57′	29 42
$p:z = (110):(011)$			78° 20′		*78 15
$z:z' = (011):(0\bar{1}1)$			45 50	45 55	46 1
$z:q = (011):(130)$			69 55		
$p':q = (1\bar{1}0):(130)$		92 31		92 39	

In Groths Aufstellung werden dann (110) und $(1\bar{1}0)$ zu (100) und (001), (130) zu $(20\bar{1})$, (011) zu $(11\bar{1})$; in derjenigen Negris werden $(1\bar{1}0)$, (110) und (130) bzw. zu (001), $(\bar{1}01)$, $(\bar{2}01)$, während (011) in $(\bar{1}\bar{2}0)$ übergeht. Negri hat auch den ebenen Winkel zwischen den Zonen $[pp']$ und $[p'z']$ gemessen und fand dafür 106°—111°, während ich 109° 52′ berechne. Die Parameter werden in Groths Aufstellung: $a:b:c = 2,768:1:2,768$, $\beta = 117° 3'$; in derjenigen Negris: $a:b:c = 1,384:1:1,445$, $\beta = 121° 28'$.

β-Naphtol. Diese Verbindung krystallisiert in rautenförmigen, monosymmetrischen Plättchen, gewöhnlich nur durch sechs Flächen begrenzt, von welchen man die Rauten als $c(001)$, die Seitenflächen als $p(110)$ und $p'(1\bar{1}0)$ bezeichnet. Es können deshalb $a:b$ und β, nicht aber $b:c$ bestimmt werden. Es wurde gefunden von:

Groth,	$a:b = 1,3688:1$	$\beta = 60°\ 8'$
Liweh,	$a:b = 1,3726:1$	$\beta = 59\ 54$
Wyrouboff,	$a:b = 1,369\ :1$	$\beta = 60\ 12$
Stortenbeker,	$a:b = 1,372\ :1$	$\beta = 60\ 10$

Wyrouboff [der $(11\bar{1})$ statt (110) nimmt] hat aber auch die Flächen (011) und $(0\bar{1}1)$ erhalten; aus seiner Messung berechnet sich

$$b:c = 1:2,030.$$

Trotz vielen Versuchen ist es mir nicht gelungen, Krystalle mit diesen Flächen zu bekommen, wohl aber fanden sich ausnahmsweise solche wie x $(5\bar{2}5)$, welche gestatteten $b:c$ zu bestimmen

$$a:b:c = 1,372:1:2,053; \quad \beta = 60° 10'.$$

Winkelwerte	Gefunden	Berechnet
$p:p' = (110):(1\bar{1}0)$	*99° 55½′	—
$c:p = (001):(110)$	*71 20	—
$x:p = (5\bar{2}5):(\bar{1}\bar{1}0)$	*37 43	—
$x:p' = (5\bar{2}5):(\bar{1}10)$	86 30	86° 15′
$x:c = (5\bar{2}5):(001)$	80 19	80 14

3. H. Steinmetz (in München): **Krystallform des α-Naphtols.**

Monoklin prismatisch: $a:b:c = 2{,}7483:1:2{,}7715$. $\beta = 117^\circ 10'$.

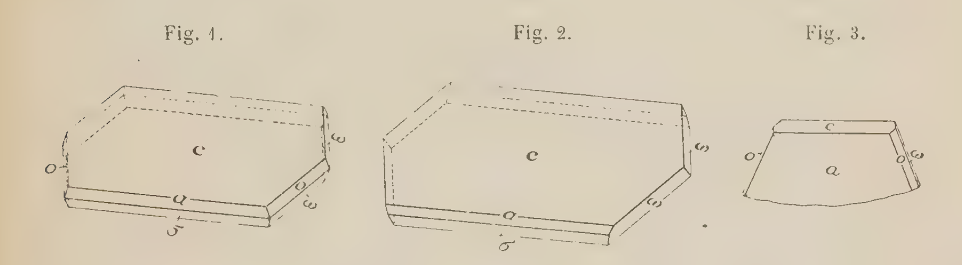
Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $\sigma\{20\bar{1}\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$.

Die Substanz wurde aus folgenden Lösungsmitteln krystallisiert:

Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Gasolin, Benzol, Äthylacetat, Wasser, Essigsäure rein und verdünnt, verdünnter Ameisensäure. Allen Krystallisationen ist gemeinsam die vorwiegende Längsausbildung parallel der b-Axe; aus Tetrachlorkohlenstoff wurden einmal 3 cm lange, dünne Leisten erhalten. Ferner sind die Krystalle überwiegend tafelig parallel der c-Fläche ausgebildet, besonders deutlich bei Krystallisationen aus Wasser, Chloroform und Tetrachlorid.

Mehr prismatisch sind die Krystalle aus Benzol, Aceton und Äthylacetat; besonders aus den beiden letzteren entstehen oft ziemlich dicke Prismen, wenn auch meist die nach c tafelige Ausbildung vorherrscht. Ein einziges Mal wurde ein nach a tafeliges Krystallfragment beobachtet (Fig. 3).

Die häufigsten Flächen sind c und a, die wohl an jedem Krystall auftreten. An denen aus Chloroform und Tetrachlorid erscheint fast regelmäßig auch σ, selten an den aus den anderen Lösungsmitteln gezogenen Krystallen.



Die Endflächen sind selten in meßbarer Form vorhanden. Da die Substanz außer in Wasser und Gasolin in den angegebenen Lösungsmitteln sehr reichlich löslich ist, so bilden sich die Krystalle in einer stets ziemlich dicklichen Flüssigkeit, und es ist kaum möglich, die vielfach Hohlräume enthaltenden Krystalle so rasch von der Mutterlauge zu befreien, daß keine Schädigung der Endflächen durch »Überwuchern« eintritt. Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff zeigen diese Erscheinung zwar weniger, doch bilden sich in diesen Lösungsmitteln, trotz der glänzenden Entwicklung der Flächen der [010]-Zone, nur rundliche oder matte Endflächen.

Die besten Erfolge wurden erzielt mit Lösungsgemischen von 1 Vol. Eisessig und 4—5 Vol. Gasolin; eine derartige Flüssigkeit bei 25—30° mit α-Naphtol gesättigt und dann im schwed. Topf langsam auf 20° abgekühlt, ergab neben vielen unbrauchbaren doch eine ganze Zahl meßbarer Krystalle des Typs 1 und 2, und zwar ganz rein, ohne die übliche Braunfärbung der aus den meisten anderen Lösungsmitteln erhaltenen Krystalle. Bei den anderen Lösungsmitteln hatte die gleiche Methode, d. h. die Herabsetzung der Löslichkeit durch Zusatz von Gasolin keine wesentliche Verbesserung zur Folge. Infolgedessen sind sehr selten alle vier Pyramidenflächen gleichzeitig ausgebildet, meist nur (111) und $(\bar{1}11)$, oder $(\bar{1}11)$ und $(11\bar{1})$.

$c:a = (001):(100) =$	—	$*62° 50'$
$c:r = (001):(101) =$	$31° 35'$	—
$c:\varrho = (001):(\bar{1}01) =$	59 1	—
$c:\sigma = (001):(\bar{2}01) =$	—	*87 30
$o:c = (111):(001) =$	—	*60 55
$o:a = (111):(100) =$	60 48	60 50
$o:\sigma = (111):(\bar{2}01) =$	106 6	105 59
$o:o = (111):(\bar{1}1\bar{1}) =$	69 35	$69\frac{1}{2}$ ca.
$\omega:c = (\bar{1}11):(001) =$	78 23	78 12
$\omega:a = (\bar{1}11):(\bar{1}00) =$	78 5	77 50
$\omega:\sigma = (\bar{1}11):(\bar{2}01) =$	69 54	69 49
$\omega:\omega = (\bar{1}11):(11\bar{1}) =$	46 2	46 8

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach c, undeutliche nach a und σ.

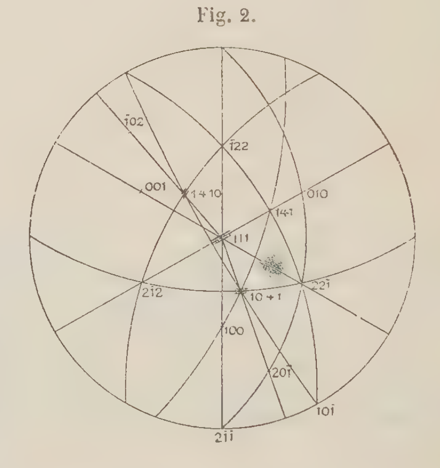
Ebene der opt. Axen $\perp$ $\{010\}$. Stumpfe Bisectrix etwa 15° gegen die Normale von c im stumpfen Winkel β gelegen, scheinbar in Luft, Axenwinkel sehr klein, so daß auch in Wasser durch die c-Fläche das Interferenzbild der opt. Axen nicht mehr zu erhalten ist.

4. H. Steinmetz (in München): **Über das Vorkommen der Basisfläche am Quarz.** (Mit 2 Textfiguren.)

Beobachtungen über die Basisfläche am Quarz werden in dieser Zeitschrift

Fig. 1.

Fig. 2.



nur dreimal mitgeteilt: 1. N. S. Maskelyne[1]) beschreibt dem britischen Museum gehörende Krystalle, an welchen die Basisfläche mit Ätzgruben von den negativen Rhomboëdern $z\{22\bar{1}\}$ und $x\{110\}$ bedeckt sind.

2. Beschreibt J. Lehmann[2]) Quarzkrystalle mit glänzender Basisfläche aus Gängen in einem stark angeschmolzenen Sandsteineinschluß.

3. Beobachtete Wm. E. Hidden[3]) an einem pegmatitischen Mineralvorkommen von Stony Point, Alexander County, N. C., einen Quarzkrystall mit wirklicher Basisfläche, der von Des Cloizeaux gemessen wurde.

1) Diese Zeitschr. 1877, **1**, 67. Ausz. aus Sitzungsber. der Krystallogr. Ges. zu London, 27. X. 1876.

2) Ebd. 1878, **2**, 320. Ausz. Verh. naturk. Ver. preuß. Rheinl. u. Westph. 1877, **34**, 203.

3) Ebd. 1887, **12**, 506. Ausz. Americ. Journ. Sc. Sept. 1886, **32**, 204.

Der hier zu beschreibende Krystall stammt aus dem Simplontunnel und befindet sich in der Privatsammlung Grebel in Genf. Derselbe ist in Fig. 1 in gerader Projektion dargestellt. Die durch etwas vorherrschende Ausbildung von $(2\bar{1}2)$ und (010) längliche Fläche c, anscheinend eine Ätzfläche, ist ziemlich glatt und glänzend, aber etwas zylindrisch in ihrer Längsaxe gewölbt. Das von ihr gelieferte Reflexband liegt aber ziemlich symmetrisch zwischen $(2\bar{1}2)$ und (010). Stellt man je $(\bar{1}22)$ und (100), sowie $(001):(22\bar{1})$ genau im Goniometer ein, so werden diese Winkel von dem Reflexband annähernd halbiert (siehe Mssg.). Außer dieser Basisfläche finden sich noch weitere Ätzflächen, x, ξ und y; y, wahrscheinlich in einer Zone zwischen Basis und $(22\bar{1})$ gelegen, ist so gerundet, daß eine einigermaßen sichere Messung nicht möglich war, sie ist daher in der Projektion Fig. 2 durch einen entsprechend großen Fleck bezeichnet. x liefert in der Zone $[(2\bar{1}2):(22\bar{1})]$, ξ in $[(2\bar{1}2):(\bar{1}22)]$ je ein kleines Reflexband von etwa 2—3°, dessen Mittelpunkt, wie aus der Projektion, Fig. 2, ersichtlich ist, ziemlich gut in den weiteren Zonen $[(111):(20\bar{1})]$ und $[(100):(141)]$ bzw. $[(111):(\bar{1}02)]$ gelegen ist; damit ist die diesen Ätzflächen zugrunde liegende Fläche als $x = (10.4.1)$ und $\xi = (1.4.10)$ bestimmt. In Hintzes Handbuch I, 1267 ist eine Form B_4 als $\{12\bar{3}5\}$, und zwar als negatives Trapezoëder aufgeführt. Diese Angabe bezieht sich auf ein ungarisches Vorkommen, ist aber von Des Cloizeaux selbst mit einem Fragezeichen versehen worden.

Die hier angenommene Stellung ist natürlich willkürlich, da eine Entscheidung mangels der Möglichkeit einer optischen Untersuchung und für den Drehungssinn charakteristischer anderer Flächen nicht möglich ist.

Grenze des Reflexbandes von $(111):(010)$ =	—	ca. 45°	
» » » » $(111):(2\bar{1}2)$ =	—	ca. 46°	
Reflexband von $(111):(100)$ u. $(\bar{1}22)$ =	51° 47′	51° 45′	
» » $(111):(001)$ u. $(22\bar{1})$ =	51 47	51 38	
$(10.4.1):(22\bar{1})$ =	32 21	32 45	$= (21\bar{3}5):(01\bar{1}1)$
$(10.4.1):(1.4.10)$ =	66 26	66 47	$= (21\bar{3}5):(\bar{1}\bar{2}35)$
$(10.4.1):(111)$ =	33 55	ca. 34°	$= (21\bar{3}5):(0001)$

Da die Fläche $(10.4.\bar{1})$ einem positiven rechten und $(\bar{1}.4.10)$ einem positiven linken Trapezoëder angehört, so dürfte der Krystall eine Zwillingsverwachsung eines rechts- und eines linksdrehenden darstellen.

5. Derselbe, Krystallform des Maltol (Laricinsäure, α-Methyl-β-oxy-γ-pyron) $= CO<{C(OH):C(CH_3) \atop CH=\!=\!=\!=CH}>O$. Mit 3 Textfiguren.

α-Modifikation.

Monoklin prismatisch; $a:b:c = 0{,}3977:1:0{,}4013$; $\beta = 109°40'$.

Ältere Messungen: W. H. Miller (bei Stenhouse, Journ. of the Chem. Soc. 1863, XVI. 312), Osann, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 34.

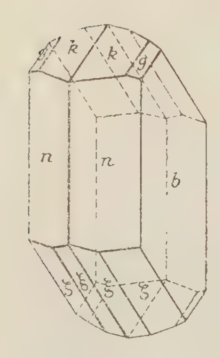
Ein von Prof. Kiliani zur krystallographischen Nachprüfung überlassenes Präparat ergab beim Umkrystallisieren aus Chloroform einheitlich Krystalle der α-Form, aus halbkonzentriertem Alkohol nebeneinander α- und β-Krystalle. (Alle Krystallisationen bei ca. 20° C.)

Beobachtete Formen an Krystallen aus

a) Chloroform-Lösung: $b\{010\}$, $c\{001\}$, $l\{210\}$, $m\{110\}$, $n\{120\}$, $q\{011\}$, $k\{012\}$, $g\{032\}$, $\xi\{\bar{2}12\}$ $\zeta\{\bar{2}32\}$. Außer diesen bestimmbaren Formen

treten in jeder der drei Zonen [001], [100], [10$\bar{1}$], zumal aber in [001] eine Anzahl sehr schmaler und nicht sicher bestimmbarer Formen auf; manchmal sieht man im Goniometerfernrohr ein ununterbrochenes Band von Reflexen.

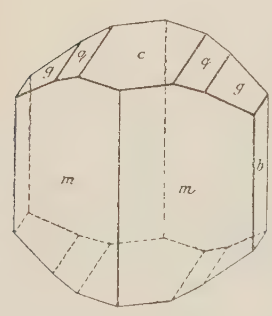
Fig. 1.



Den Habitus dieser Krystalle zeigt im wesentlichen Fig. 1. Die Krystalle sind im allgemeinen klein, dick- bis dünntafelig nach b, häufig auch noch stärker parallel der c-Axe verlängert; manche Krystallisationen lieferten fast nur dünne, plattenförmige Zwillinge nach c, mit sehr undeutlichen Randflächen. Glänzend ausgebildet ist stets die Fläche b; n war an diesen Krystallen vorherrschend und verhältnismäßig gut ausgebildet, wenn auch immer gestreift und mit andern Prismen alternierend; {012} herrschte mit wenig vollkommenen Flächen in der Zone [100] vor; {$\bar{2}$32} gab leidliche Reflexe, {$\bar{2}$12} weniger gute. Da die Flächenbeschaffenheit im allgemeinen nicht gut war, so wurden mit Ausnahme des Winkels $b:n$ die Zonenwinkel, gemessen mit dem Goniometer von V. M. Goldschmidt[1]), als Fundamentalwerte angenommen.

b) Alkoholischer Lösung. Dem aus diesem Lösungsmittel neben β-Krystallen erhaltenen Krystalltyp entspricht im wesentlichen Fig. 2, die nach der Figur bei Miller-Stenhouse gezeichnet ist. Indes ist davon keine Rede, daß gerade die gezeichneten Formen m, c, q und g stets deutlich ausgebildet wären; im allgemeinen sind außer den immer glänzenden b-Flächen nur zwei Zonen stark gestreifter Prismen vorhanden, unter denen ziemlich regellos bald die eine bald die andere Fläche der oben angegebenen Formen oder von Vicinalformen vorherrschend entwickelt ist. Von Flächen aus der Zone [10$\bar{1}$] wurde an diesen Krystallen niemals etwas beobachtet. Sehr häufig und auch hier Zwillinge nach c.

Fig. 2.



Infolge der mangelhaften Flächenausbildung wurde auf die Angabe der üblichen Anzahl von Kontrollwinkeln verzichtet.

	Berechnet:	Gefunden:	Miller:
$l:b$ = (210):(010) =	79° 24′	79° 55′	—
$m:b$ = (110):(010) =	69 28	69 20	69° 35′
$n:b$ = (120):(010) =	—	*53 10	—
Zonen = [001]:[100] =	—	*70 20	—
» = [100]:[10$\bar{1}$] =	—	*55 12	—
$l:c$ = (210):(001) =	70 41	} 70°—72°	—
$m:c$ = (110):(001) =	71 37	} 70°—72°	71 58
$n:c$ = (120):(001) =	74 23	—	—
$g:b$ = (032):(010) =	60 27	60°—61°	59 37 (dort = (011):(010))
$q:b$ = (011):(010) =	69 18	68 —70	68 39 (» = (023):(010))
$k:b$ = (012):(010) =	79 18	79° 34′	—
$\xi:b$ = ($\bar{2}$12):(010) =	80 43	80½	—
$\zeta:b$ = ($\bar{2}$32):(010) =	63 54	64 10	—

1) Diese Zeitschr. 1913, **51**, 28.

Die Krystalle sind deutlich spaltbar nach c, weniger deutlich nach m (Faserbruch).

Die Ebene der optischen Axen ist nahezu rechtwinklig zur c-Axe, etwa 3° nach unten vorn zur Normalebene von c geneigt; auf b ist das Interferenzbild der stumpfen Bisectrix gut zu beobachten.

β-Modifikation.

Rhombisch bipyramidal; $a:b:c = 0{,}5490:1:0{,}5867$.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $s\{104\}$, $x\{122\}$.

Lösungen von Maltol in etwa 50%igem Alkohol ergaben neben den α-Krystallen immer eine Anzahl dieser β-Krystalle, in einer Schale sogar vorwiegend diese rhombische Form. Die beiden Krystallarten lassen sich schon mit dem bloßen Auge unterscheiden, da die m-Flächen der β-Form im Gegensatz zu denen der α-Form glänzend und nicht gestreift sind. Die Ausbildung entspricht mit wenig Variationen dem Typ der Fig. 3. Die Fläche a kommt nur als Auflagerungsfläche vor, niemals an der in der Lösung befindlichen Seite.

		Berechnet:	Beobachtet:
$m:b$	$= (110):(010) =$	—	*61° 14′
$q:b$	$= (011):(010) =$	—	*59 36
$m:q$	$= (110):(011) =$	75° 54½′	75 52
$s:c$	$= (104):(001) =$	14 58½	15 7
$s:m$	$= (104):(110) =$	76 55½	76 55
$s:q$	$= (104):(011) =$	33 33	33 32
$x:a$	$= (122):(100) =$	64 15½	65 ca.
$x:b$	$= (122):(010) =$	62 38	62 35
$x:c$	$= (122):(001) =$	38 26	38 16
$x:s$	$= (122):(104) =$	30 8	30 5
$x:m$	$= (122):(110) =$	53 58	53 31

Fig. 3.

Ziemlich vollkommen spaltbar nach $b\{010\}$.

Die Ebene der optischen Axen ist $\{100\}$; b-Axe stumpfe Bisectrix. Axenwinkel klein.

Die beiden Modifikationen bilden sich beim Verdunsten der alkoholischen Lösungen nebeneinander, ohne daß die Bedingung für die Bildung der einen oder anderen Form ersichtlich wären. Eine Lösung ergab reine β-Form mit wenig α, eine andere zeigte das umgekehrte Mengenverhältnis. Eine dritte Lösung schied anfangs beide Formen nebeneinander in etwa gleicher Menge aus, beim weiteren Eindunsten nahm die Menge der β-Form immer mehr ab. Schmelz- und Impfversuche führten wegen der Sublimierbarkeit der Substanz zu keinem Ergebnis.

Die Lösungen in Chloroform ergaben nur die α-Form, auch wenn ausgesuchte Krystalle der β-Form darin gelöst worden waren. Demnach scheint die α-Form die stabile, die β-Form eine labile Modifikation zu sein.

XIX. Auszüge.

1. F. Zambonini (in Turin): **Beiträge zum Studium der natürlichen Sulfosalze. I. Die Plagionitgruppe.** (Rivista di Mineral. e Cristall. ital. 1912, **41**, 338). Mit 6 Textfiguren.

Zu den wenigen, schon bekannten Plagionitvorkommen fügt Verf. ein neues hinzu, nämlich die Gruben von Oruro, und genauer die sogenannte »Veta purissima«. In einer Tiefe von etwa 130 m wurde ein dunkelbleigraues, bisweilen ins schwärzliche übergehendes Mineral gefunden, welches Tafeln verschiedener Größe mit lebhaftem Metallglanz bildet. Sie sind von kleinen radialfaserigen Massen und kleinen, aus feinen Nädelchen bestehenden Büscheln eines ebenfalls dunkelbleigrauen Minerals, sowie von Pyrit in Krystallen und in kleinen Massen begleitet. Die Pyritkrystalle, welche selten $\frac{1}{2}$ mm übersteigen, zeigen nur $\{210\}$ vorherrschend, $\{100\}$ und bisweilen auch $\{111\}$.

Das nadelförmige Mineral ist dem Jamesonit ähnlich, aber einige isolierte Nadeln, welche ziemlich gute Messungen gestatteten, zeigten, daß es wenigstens zum Teil zum Meneghinit gehört. An einem Kryställchen (I) bestimmte Verf. die Formen $\{340\}$ vorherrschend, $\{010\}$ und $\{1.10.0\}$, an einem zweiten (II) $\{010\}$ und $\{110\}$, an einem dritten $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{320\}$. Die gemessenen Winkel sind folgende:

I	$(340):(\bar{3}40)$	$= 109^\circ 56'$	gemessen	$109^\circ 37'$	berechnet
	$:(010)$	$= 54$ ca.	»	$54\ 48\frac{1}{2}$	»
	$:(1.10.0)$	$= 44\ \ 9$	»	$44\ \ 6$	»
II	$(010):(110)$	$= 62\ 56$	»	$62\ \ 7\frac{1}{2}$	»
III	$(100):(110)$	$= 28\ \ 6$	»	$27\ 52\frac{1}{2}$	»
	$:(320)$	$= 18$ ca.	»	$19\ 25\frac{1}{2}$	»

Kryställchen des nadelförmigen Minerals sind häufig auf die $\{001\}$-Flächen der Plagionitkrystalle ausgedehnt; nur selten hat Verf. Krystalle beobachtet, welche die Plagionitform noch mehr oder weniger deutlich erkennen ließen und ganz in ein Aggregat von Meneghinit- (oder auch Jamesonit?) nadeln umgewandelt waren.

Die Plagionitkrystalle von Oruro sind immer nach $\{001\}$ tafelförmig; ihre Größe wechselt sehr: die kleineren messen nur 2 mm, während die größten nahezu 1 cm erreichen. Die Tafeln sind selten isoliert, meist sind sie sehr verschiedenartig miteinander verwachsen; die Dicke der Tafeln wechselt zwischen einem kleinen Bruchteil eines Millimeters und 1,5 mm. Gewöhnlich zeigen die Krystalle nur die Basis und die Spaltungsflächen von $\{111\}$. Verf. hat aber auch sehr flächenreiche Krystalle gefunden, an welchen er 34 sichere Formen, unter denen 19 für das Mineral neu waren, bestimmt hat. Es sind folgende

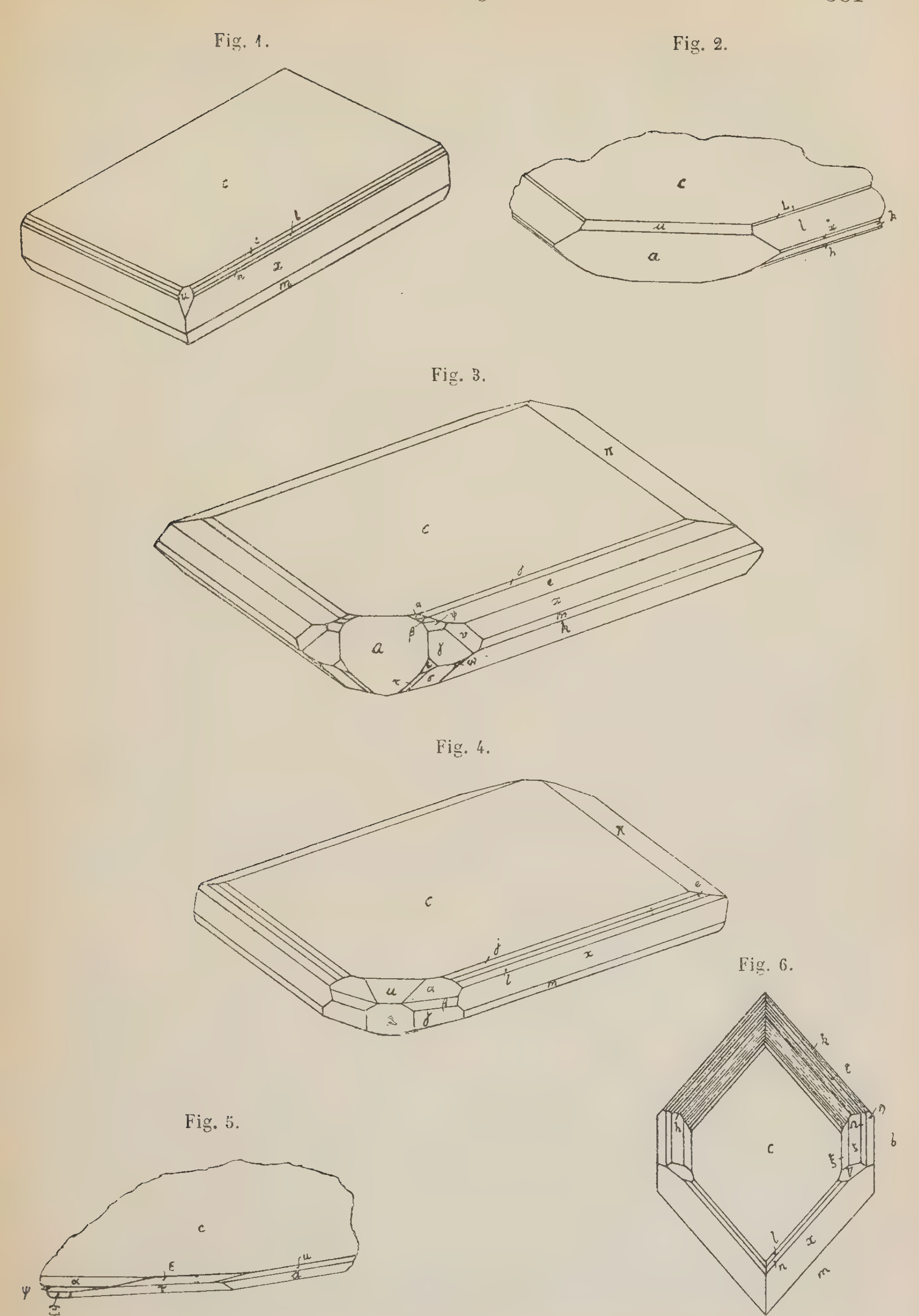


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

(Aufstellung nach Goldschmidt): $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $\gamma\{310\}$*, $p\{114\}$, $L\{113\}$*, $L_1\{4.4.11\}$, $j\{225\}$, $e\{112\}$, $l\{223\}$, $n\{111\}$, $x\{221\}$, $h\{\bar{2}23\}$, $t\{\bar{4}45\}$, $k\{\bar{1}11\}$, $N\{\bar{4}43\}$*, $\eta\{043\}$*, $\Omega\{011\}$*, $\zeta\{045\}$*, $\xi\{023\}$*, $u\{101\}$*, $g\{\bar{2}01\}$, $\alpha\{312\}$*, $\beta\{623\}$*, $\psi\{621\}$*, $v\{841\}$*, $V\{267\}$*, $S\{10.1.1\}$*, $\varepsilon\{\bar{1}0.2.1\}$*, $w\{\bar{8}43\}$*, $\Xi\{\bar{6}21\}$*, $\sigma\{\bar{3}11\}$*, $\tau\{\bar{5}11\}$*. Die mit einem Sternchen versehenen Formen sind für das Mineral neu. Aus dem besten Winkel hat Verf. das Axenverhältnis $a:b:c = 1,1305:1:0,8422$; $\beta = 107^\circ 15'$ berechnet, welches genauer als jenes von Luedecke und G. Rose ist.

Die gut ausgebildeten Krystalle zeigen gewöhnlich außer $\{001\}$ eine mehr oder weniger bedeutende Anzahl von Prismen $\{hhl\}$ und $\{hhl\}$, bisweilen auch kleine Flächen von $\{101\}$ (Fig. 1). An anderen Krystallen kommen auch die verschieden entwickelten Flächen von $\{100\}$ vor, welche meist von $\{101\}$ begleitet sind (Fig. 2). Seltener sind Krystalle, welche gleichzeitig Flächen der neuen Formen α, β, ψ, v, ε, w, Ξ, σ, τ zwischen $\{100\}$ und den Prismen $\{hhl\}$ und $\{hhl\}$ zeigen (Fig. 3—5). Sehr selten kommen die Flächen von $\{010\}$ und von Prismen $\{0kl\}$ vor (Fig. 6).

Die Flächen der Prismen $\{hhl\}$ und $\{hhl\}$ sind, wie dies gewöhnlich am Plagionit der Fall ist, parallel der Kombinationskante mit $[001]$ gestreift; gewöhnlich ist die Streifung auf den $\{hhl\}$-Flächen weniger stark als auf den $\{hhl\}$-Flächen, welche gewöhnlich wegen der starken Streifung und der oszillierenden Kombination zahlreicher solcher Prismen nur angenäherte Messungen gestatten. Die Formen, welche nicht zu den zwei Zonen $[\bar{1}10]$ und $[110]$ gehören, besitzen meist nicht gestreifte, ebene und glänzende Flächen, welche fast immer gute Messungen gestatten. Es ist merkwürdig, daß $x\{221\}$ gewöhnlich das am größten entwickelte Prisma in den Zonen $[\bar{1}10]$ und $[110]$ ist, während $\{111\}$, d. h. das Prisma, nach welchem der Plagionit eine gute Spaltbarkeit zeigt, mit natürlichen Flächen nur selten vorkommt, welche sehr schmal oder nahezu linear sind. Die Basisflächen sind immer parallel zu den Axen der zwei Zonen $[\bar{1}10]$ und $[110]$ gestreift; häufig sind sie treppenförmig ausgebildet. An einigen Krystallen ist eine Basisfläche viel kleiner als die andere, indem sie von treppenförmig ausgebildeten Prismen $\{hhl\}$ teilweise ersetzt ist, deren Lage zwischen $\{\bar{1}16\}$ und $\pi\{\bar{1}14\}$ schwankt. Dieselben Prismen kommen auch neben der anderen Basisfläche vor, aber sie sind dann viel kleiner. Auf den Basisflächen beobachtet man häufig auch Vertiefungen und Erhöhungen, welche durch Fazetten von $\{hhl\}$ und $\{hhl\}$ begrenzt sind.

Die vom Verf. gemessenen Krystalle sind 10; was die Häufigkeit der Formen betrifft, so ergibt sich folgendes:

$\{100\}$ kommt mit bald schmalen, bald ziemlich großen Flächen häufig vor. $\{010\}$ wurde nur zweimal mit ziemlich großen Flächen beobachtet. $\{114\}$ und $\{113\}$ wurden nur zweimal mit je einer Fläche angetroffen. $\{4.4.11\}$ fand Verf. mit einer schmalen Fläche an einem Krystall, welcher $\{223\}$ als vorherrschendes $\{hhl\}$ zeigt; es handelt sich wahrscheinlich um eine Vizinale zu $\{113\}$. $\{225\}$, von Spencer am Wolfsberger P. entdeckt und als unsicher betrachtet, kommt sehr häufig mit bald schmalen, bald größeren, ebenen und glänzenden Flächen vor: es ist also gesichert. $\{112\}$ und $\{223\}$ sind sehr häufig, aber meist ganz untergeordnet; nur ausnahmsweise ist $\{223\}$ größer und selbst vorherrschend. $\{\bar{2}23\}$ wurde dreimal, $\{\bar{4}45\}$ nur zweimal, beide mit schmalen und gestreiften Flächen, beobachtet. Die häufige Form $\{\bar{1}11\}$ zeigt meist schmale, sehr selten ziemlich große Flächen, deren Winkel gewöhnlich ziemlich stark von den berechneten Werten abweichen. Verf. konnte einmal die Zugehörigkeit zu den

beiden Zonen [001 : 110] und [100 : $31\bar{1}$] feststellen. Das zweimal mit schmalen, aber gut ausgebildeten Flächen gefundene neue Prisma $\{\bar{4}43\}$ liegt in den beiden Zonen [001 : 110] und [100 : $84\bar{3}$]. Die vier neuen Prismen $\{0kl\}$ wurden nur einmal beobachtet, während das neue Pinakoïd {101} sehr häufig ist und eine für den Plagionit von Oruro charakteristische Form darstellt; seine Flächen sind bald sehr klein, bald ziemlich groß. $\{\bar{2}01\}$ wurde nur einmal und untergeordnet gefunden; {110} ist sehr häufig. Von den neuen Formen $\gamma\{310\}$, $\alpha\{312\}$, $\beta\{623\}$, $\psi\{621\}$, $\Xi\{\bar{6}21\}$, $\sigma\{\bar{3}11\}$, welche alle in einer Zone mit [001] liegen, wurden ψ, Ξ und σ an zwei, γ und β an vier und α an sechs Krystallen beobachtet. β, ψ, Ξ und σ hatten immer schmale Flächen; γ und α waren bisweilen ziemlich stark entwickelt. Alle diese Formen gestatteten immer gute Messungen; die Symbole wurden auch durch die Zugehörigkeit zu den Zonen $c\gamma\alpha\ldots\ldots$, $a\gamma m$, $a e \alpha$, $(221)\beta(2\bar{2}1)$, $a\psi x$, $a\Xi\varepsilon$, $akn\sigma$ bestätigt. Das neue Prisma $v\{841\}$, welches sechsmal mit ziemlich großen Flächen gefunden wurde, liegt in den Zonen cvw, $\varepsilon\gamma vx$, $mv\psi$. $w\{\bar{8}43\}$, dreimal mit schmalen Flächen beobachtet, gehört zu den Zonen cvw, awN. $\varepsilon\{\bar{1}\bar{0}.2.1\}$ wurde an zwei Krystallen mit schmalen, wenig glänzenden Flächen gefunden; es liegt in den Zonen $\varepsilon\gamma vx$, $c\varepsilon\tau$, $a\varepsilon\Xi$. Dreimal wurde $\tau\{\bar{5}11\}$ beobachtet, welches zu den Zonen $ank\sigma$, $g\tau\gamma$, $c\varepsilon\tau$ gehört. Nur an einem Krystall wurden die ebenfalls neuen Formen $V\{267\}$ und $S\{10.1.1\}$ bestimmt: erstere mit einer kleinen, sehr glänzenden Fläche, letztere, welche wahrscheinlich nur eine Vizinale zu {100} darstellt, mit einer schmalen, nicht sehr glänzenden Fläche, welche in der Zone $a\tau$ liegt. Für die neuen Formen gibt Verf. folgende Messungen:

Winkel	gemessen	Mittel		berechnet	
(001) : (113)	= 18° 25′ — 18° 28′		gemessen	18° 26 2/7′	berechnet
(001) : $(\bar{4}43)$	= 63 50		»	63 46 1/5	»
(110) : $(44\bar{3})$	= 37 50		»	37 51 2/7	»
$(\bar{1}00)$: $(\bar{4}43)$	= 64 15		»	64 7	»
$(00\bar{1})$: $(04\bar{3})$	= 46 55		»	47 0 1/12	»
$(00\bar{1})$: $(01\bar{1})$	= 38 48		»	38 48 5/8	»
$(00\bar{1})$: $(04\bar{5})$	= 32 46		»	32 45 5/9	»
$(00\bar{1})$: $(02\bar{3})$	= 28 13		»	28 12 1/20	»
(001) : (101)	= 30 10 — 30° 13′,	Mittel 30° 12′	gemessen	30 13 5/6	»
(100) : (310)	= 19 53		»	19 47 3/5	»
(001) : (310)	= 73 45 — 74 2	» 73 55	»	73 47 8/9	»
(310) : (221)	= 30 43		»	30 38 1/4	»
(001) : (312)	= 40 26 — 40 42	» 40 34	»	40 35	»
(100) : (312)	= 36 12½		»	36 14 1/9	»
(001) : (623)	= 46 23 — 46 43	» 46 37	»	46 31 2/5	»
(001) : (621)	= 63 3 — 63 10	» 63 6½	»	62 59 1/3	»
(100) : (621)	= 21 22		»	21 25 3/4	»
(221) : (621)	= 24 57		»	24 53 4/9	»
(001) : $(62\bar{1})$	= 86 5 — 86 10	» 86 7½	»	85 55 1/9	»
(100) : $(62\bar{1})$	= 24 13		»	24 8 5/7	»
(001) : $(\bar{3}11)$	= 81 30 — 81 44	» 81 37	»	81 35 1/3	»
(100) : $(31\bar{1})$	= 32 44		»	32 47 1/4	»
(001) : (841)	= 66 58 — 67 9½	» 67 5	»	67 3 1/2	»
(100) : (841)	= 28 12		»	28 12 3/5	»
(310) : (841)	= 10 38		»	10 42	»
(001) : $(\bar{8}43)$	= 79 13 — 79 21	» 79 17	»	79 19 2/5	»
(841) : $(84\bar{3})$	= 33 35 — 33 37	» 33 36	»	33 37 1/12	»

Winkel	gemessen		berechnet
$(100):(84\bar{3})$	$=40^{\circ}31'$	gemessen	$40^{\circ}21\frac{1}{4}'$ berechnet
$(221):(10.2.\bar{1})$	$=40\ 47$	»	$40\ 54\frac{4}{9}$ »
$(10.2.\bar{1}):(51\bar{1})$	$=7\ 44$	»	$7\ 46\frac{1}{6}$ »
$(001):(10.2.\bar{1})$	$=80\ 40$	»	$80\ 35\frac{1}{4}$ »
$(100):(10.2.\bar{1})$	$=14\ 37$	»	$14\ 39\frac{2}{5}$ »
$(001):(\bar{5}11)$	$=91\ 30 - 91^{\circ}33'$, Mittel $91^{\circ}31\frac{1}{2}'$	gemessen	$91\ 38\frac{5}{9}$
$(100):(51\bar{1})$	$=19\ 53 - 20\ 8$ » $20\ 0\frac{1}{2}$	»	$20\ 0\frac{2}{3}$ »
$(310):(51\bar{1})$	$=16\ 29$	»	$16\ 30\frac{3}{4}$ »
$(001):(267)$	$=34\ 2$	»	$34\ 3\frac{3}{4}$ »
$(267):(04\bar{5})$	$=113\ 55$	»	$113\ 57\frac{2}{15}$ »
$(51\bar{1}):(10.1.1)$	$=29\ 11$	»	$29\ 10\frac{1}{2}$ »

Zur Sicherstellung der unsicheren Form Spencers $\{225\}$ dienten folgende Winkel:

$(001):(225) = 21^{\circ}20'-21^{\circ}43'$, Mittel $21^{\circ}30'$ gemessen $21^{\circ}32\frac{1}{4}'$ berechnet
$(100):(225) = 59\ 29$ » $59\ 27\frac{2}{3}$ »

Verf. hat auch einige nicht sicher bestimmte Formen beobachtet. Er erwähnt einige zu $\{001\}$ vizinale Prismen $\{hhl\}$, deren Lage zwischen $\{\bar{1}14\}$ und $\{\bar{1}16\}$ schwankt, einige Messungen führen zu den Symbolen $\{\bar{2}29\}$ und $\{\bar{2}.\bar{2}.11\}$. Nur einmal wurden Flächen gefunden, welche vielleicht als $\{\bar{1}12\}$ und $\{\bar{2}25\}$ zu betrachten sind. Eine neue Form wäre $\{227\}$, zweimal beobachtet:

$(001):(227) = 15^{\circ}57'$ und $16^{\circ}8'$ gemessen $16^{\circ}5\frac{7}{8}'$ berechnet.

Der Verf. hat auch Messungen an den treppenförmigen Vertiefungen, welche $\{001\}$ zeigt, angestellt und an einem Krystall folgende Fazetten bestimmt: $\{117\}$, $\{229\}$, $\{\bar{4}49\}$, $\{\bar{2}25\}$, $\{\bar{2}29\}$. An einem anderen Krystall waren zwei Erhöhungen auf $\{001\}$ durch $\{2.2.13\}$, $\{\bar{2}29\}$, $\{\bar{1}16\}$, $\{001\}$ bzw. $\{1.1.12\}$, $\{2.2.11\}$, $\{\bar{2}29\}$, $\{\bar{1}16\}$ begrenzt.

Verf. bemerkt, daß die von ihm entdeckten neuen Formen einfachere Symbole erhalten, wenn man $\{221\}$ als Grundform annimmt. Die beste Aufstellung wäre jene Federows, welche aber den üblichen Konventionen nicht entspricht. Das Axenverhältnis des Plagionit von Oruro wird in der Aufstellung des Verf.'s: $a:b:c = 1,1305:1:1,6844$; $\beta = 107^{\circ}15'$. Folgende Tabelle enthält die bis jetzt am Plagionit bekannten Formen:

Buchstaben	Aufstellung nach Goldschmidt	Aufstellung nach Zambonini	Aufstellung nach Fedorow	Erster Beobachter	Winkel zu (100)
		Sichere Formen:			
a	$\{100\}$	$\{100\}$	$\{110\}$	G. Rose	$72^{\circ}45'$
b	$\{010\}$	$\{010\}$	$\{\bar{1}10\}$	L. J. Spencer	90 0
c	$\{001\}$	$\{001\}$	$\{001\}$	G. Rose	0 0
γ	$\{310\}$	$\{310\}$	$\{120\}$	F. Zambonini	$73\ 47\frac{8}{9}$
m	$\{110\}$	$\{110\}$	$\{010\}$	L. J. Spencer	$78\ 22\frac{1}{2}$
u	$\{101\}$	$\{102\}$	$\{112\}$	F. Zambonini	$30\ 13\frac{5}{6}$
f	$\{\bar{1}01\}$	$\{\bar{1}02\}$	$\{\bar{1}\bar{1}2\}$	L. J. Spencer	$42\ 24\frac{1}{6}$
g	$\{\bar{2}01\}$	$\{\bar{1}01\}$	$\{\bar{1}\bar{1}1\}$	»	$68\ 34\frac{11}{12}$
d	$\{041\}$	$\{021\}$	$\{\bar{2}21\}$	O. Luedecke	72 44
η	$\{043\}$	$\{023\}$	$\{\bar{2}23\}$	F. Zambonini	$47\ 0\frac{1}{12}$
Ω	$\{011\}$	$\{012\}$	$\{\bar{1}12\}$	»	$38\ 48\frac{5}{8}$

Buchstaben	Aufstellung nach			Erster Beobachter	Winkel zu (001)
	Goldschmidt	Zambonini	Fedorow		
		Sichere Formen:			
ζ	{045}	{025}	$\{\bar{2}25\}$	F. Zambonini	32 $45\frac{5}{9}$
ξ	{023}	{013}	$\{\bar{1}13\}$	»	28 $12\frac{1}{20}$
p	{114}	{118}	{014}	O. Luedecke	14 $16\frac{1}{2}$
L	{113}	{116}	{013}	F. Zambonini	18 $26\frac{2}{7}$
L_1	{4.4.11}	{2.2.11}	{0.4.11}	L. J. Spencer	19 $52\frac{1}{3}$
j	{225}	{115}	{025}	»	21 $32\frac{1}{4}$
e	{112}	{114}	{012}	G. Rose	25 $48\frac{1}{4}$
l	{223}	{113}	{023}	L. J. Spencer	31 $57\frac{5}{6}$
n	{111}	{112}	{011}	G. Rose	41 20
x	{221}	{111}	{021}	O. Luedecke	56 $7\frac{1}{2}$
y	{331}	{332}	{031}	»	62 42
s	$\{\bar{1}12\}$	$\{\bar{1}14\}$	$\{\bar{1}02\}$	G. Rose	31 $6\frac{7}{8}$
h	$\{\bar{2}23\}$	$\{\bar{1}13\}$	$\{\bar{2}03\}$	L. J. Spencer	40 $0\frac{7}{8}$
t	$\{\bar{4}45\}$	$\{\bar{2}25\}$	$\{\bar{4}05\}$	»	46 $13\frac{1}{6}$
k	$\{\bar{1}11\}$	$\{\bar{1}12\}$	$\{\bar{1}01\}$	»	54 $2\frac{1}{3}$
N	$\{\bar{4}43\}$	$\{\bar{2}23\}$	$\{\bar{4}03\}$	F. Zambonini	63 $46\frac{1}{5}$
α	{312}	{314}	{122}	»	40 35
β	{623}	{313}	{243}	»	46 $31\frac{2}{5}$
ψ	{621}	{311}	{241}	»	62 $59\frac{1}{3}$
v	{841}	{421}	{261}	»	67 $3\frac{1}{2}$
V	{267}	{137}	$\{\bar{2}47\}$	»	34 $3\frac{3}{4}$
S	{10.1.1}	{10.1.2}	{9.11.2}	»	65 $51\frac{4}{9}$
ε	$\{\overline{10}.2\,1\}$	$\{\bar{5}11\}$	$\{\overline{11}.\bar{9}\,4\}$	»	99 $24\frac{3}{4}$
w	$\{\bar{8}43\}$	$\{\bar{4}23\}$	$\{\bar{6}\bar{2}3\}$	»	79 $19\frac{2}{5}$
Ξ	$\{\bar{6}21\}$	$\{\bar{3}11\}$	$\{\bar{4}21\}$	»	94 $4\frac{8}{9}$
σ	$\{\bar{3}11\}$	{312}	$\{\bar{2}11\}$	»	81 $35\frac{1}{3}$
τ	$\{\bar{5}11\}$	$\{\bar{5}12\}$	$\{\bar{3}21\}$	»	91 $38\frac{5}{9}$
		Unsichere Formen[1]:			
δ	{0.10.3}	{053}	$\{\bar{5}53\}$	O. Luedecke	69 $32\frac{5}{7}$
	$\{\bar{7}03\}$	$\{\bar{7}06\}$	$\{\bar{7}\bar{7}6\}$	L. J. Spencer	73 $43\frac{3}{4}$
	$\{\bar{7}02\}$	$\{\bar{7}04\}$	$\{\bar{7}\bar{7}4\}$	»	84 $47\frac{3}{4}$
	$\{\bar{7}01\}$?	$\{\bar{7}02\}$?	$\{\bar{7}\bar{7}2\}$?	»	96 $15\frac{2}{3}$
	$\{\overline{15}.0.2\}$	$\{\overline{15}.0.4\}$	$\{\overline{15}.\overline{15}.4\}$	»	97 $1\frac{1}{12}$
i	{665}	{335}	{065}	O. Luedecke	45 $31\frac{5}{8}$
	{227}	{117}	{027}	F. Zambonini	16 $5\frac{7}{8}$
	$\{\bar{2}.2.11\}$	$\{\bar{1}.1.11\}$	{0.2.11}	»	11 $29\frac{8}{9}$
	$\{\bar{2}29\}$	$\{\bar{1}19\}$	$\{\bar{2}09\}$	»	14 $5\frac{1}{4}$
π	$\{\bar{1}14\}$	$\{\bar{1}18\}$	$\{\bar{1}04\}$	L. J. Spencer	15 $51\frac{3}{4}$
	$\{\bar{2}25\}$	$\{\bar{1}15\}$	$\{\bar{2}05\}$	»	25 $13\frac{2}{3}$
Z	$\{\bar{4}49\}$	$\{\bar{2}29\}$	$\{\bar{4}09\}$	O. Luedecke	28 $8\frac{1}{5}$

1) Die nur in den Vertiefungen oder Erhöhungen auf {001} bestimmten Fazetteu sind nicht mit angeführt. Der Ref.

Spez. Gewicht 5,54 (auf Wasser von 18° C bezogen).

Eine Analyse ergab: *Pb* 40,28, *Ag* 0,18, *Sb* 38,30, *S* 21,43, Sa. = 100,19. Diese Zahlen stimmen mit der Formel $5 PbS . 4 Sb_2S_3$ gut überein.

Verf. bespricht eingehend die Beziehungen, welche zwischen Plagionit, Heteromorphit und Semseyit bestehen. Er bekämpft die Ansicht Spencers, daß diese Mineralien drei chemisch gut charakterisierte Verbindungen darstellen, und zeigt, daß die besten Analysen zu schwankenden Verhältnisssn führen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Plagionit von		Heteromorphit von	
Oruro (Zambonini)	$1,23 PbS . Sb_2S_3$	Arnsberg (Pisani)	$1,78 PbS . Sb_2S_3$
Wolfsberg (H. Rose)	$1,24 PbS . Sb_2S_3$	» (Prior)	$1,82 PbS . Sb_2S_3$
» »	$1,26 PbS . Sb_2S_3$	» (Guillemain)	$2 PbS . Sb_2S_3$
» (Kudernatsch)	$1,26 PbS . Sb_2S_3$	Semseyit von	
» (G. T. Prior)	$1,28 PbS . Sb_2S_3$	Wolfsberg (Prior)	$2,10 PbS . Sb_2S_3$
Bouzole (Berthier)	$1,35 PbS . Sb_2S_3$	Felsöbanya (Sipöcz)	$2,28 PbS . Sb_2S_3$
		Oruro (Prior)	$2,56 PbS . Sb_2S_3$

Jede neue Analyse hat zu verschiedenen Verhältnissen geführt, sodaß es nach Verf. wahrscheinlich ist, daß weitere Analysen neue Zwischenglieder erkennen lassen werden. Verf. meint, daß Plagionit, Heteromorphit und Semseyit Mischkrystalle zweier Endglieder: Plagionit $5 PbS . 4 Sb_2S_3$ und Semseyit $5 PbS . 2 Sb_2S_3$, sind. Für alle ist der Name Plagionitgruppe passend: die bleiärmeren Glieder können als Plagionit, die bleireicheren als Semseyit bezeichnet werden. Der Name Heteromorphit wird überflüssig. Der Semseyit von Oruro stellt das Endglied $5 PbS . 2 Sb_2S_3$ nahezu rein dar; der von Prior etwas höher gefundene Bleigehalt ist ohne Bedeutung, weil die Analyse an 0,16 g Substanz ausgeführt wurde. Der Semseyit von Oruro ist mit dem Boulangerit heteromorph; aus dem spezifischen Gewicht des Plagionit von Oruro (5,54) und des Semseyit von Felsöbanya (5,95) hat Verf. für die Zusammensetzung $5 PbS . 2 Sb_2S_3$ das spez. Gewicht 6,01 berechnet (auf Grund der Retgersschen Regel). Dieser Wert ist niedriger als der am Boulangerit gefundene (6,185 nach Mauzelius).

Verf. bemerkt, daß die chemischen Formeln der beiden Endglieder nicht verschiedener sind, als jene einiger Verbindungen, welche mit Sicherheit Mischkrystalle bilden. Die Anreicherung an Bleisulfid bedingt eine kleine Zunahme von $a : b$ und eine sehr bedeutende von $c : b$; auch β wird größer. Verf. zeigt, daß die Unterschiede in den Winkeln, welche zwischen Plagionit und Semseyit bestehen, nicht größer als jene sind, welche an Verbindungen beobachtet wurden, welche, wie z. B. Malein- und Bernsteinsäureanhydrid, Mischkrystalle liefern. Dies ist auch für die Molekularvolumina der Fall (monokl. $PbS . \frac{2}{5} Sb_2S_3$ M. V. 62,2; $PbS . \frac{4}{5} Sb_2S_3$ 91,8), wie Verf. an Beispielen zeigt. Für die weitere Begründung der Ansichten des Verf. ist auf das Original zu verweisen.

Ref.: F. Zambonini.

2. R. Panebianco (in Padua): **Die erreichbare Genauigkeit in der Bestimmung der Brechungsexponenten und in der Berechnung des optischen Axenwinkels** (Rivista di miner. e crist. ital. 1912, 41, 39—54).

Verf. macht auf die überflüssige Zahl von Dezimalstellen aufmerksam, welche zahlreiche Forscher für die von ihnen bestimmten Brechungsexponenten berechnen. Er zeigt, daß, wenn man die Winkel bis auf 1′ genau mißt, nur

drei Dezimalstellen in den Brechungsexponenten anzugeben sind; eine größere Genauigkeit in den Winkelmessungen hält Verf. für unmöglich. Er stützt seine Ansicht auf die Tatsache, daß die von berühmten Forschern bestimmten Brechungsexponenten für H_2O und CS_2 nur in den ersten drei Dezimalstellen übereinstimmen. Verf. ist auch der Meinung, daß es nutzlos ist, $\cos V$ mit der gewöhnlichen Formel aus α, β und γ zu berechnen, weil die Unsicherheit in den Werten der Brechungsexponenten die Anwendung einer genauen Formel überflüssig macht. Verf. zieht vor, die einfache Formel $\cos V = \sqrt{\frac{\gamma - \beta}{\gamma - \alpha}}$ anzuwenden; wenn α und β um 0,001 zunehmen und γ um 0,001 abnimmt, so erhält man einen Unterschied von 9° gegenüber dem ursprünglichen Wert.

Ref.: F. Zambonini.

3. M. Del Grosso (in Sassari): **Über einen eisenhaltigen Dolomit aus dem Simplontunnel** (Rivista di miner. e crist. ital. 1912, **41**, 56—64).

Verf. hat einige Dolomitkrystalle untersucht, welche im Simplontunnel, etwa 4300 m vom südlichen Ausgang, gefunden wurden. Sie sind weiß, bisweilen oberflächlich durch Eisenkieskryställchen teilweise bedeckt; manchmal sitzen auf den Dolomitkrystallen auch kleine, durchsichtige und farblose Quarzkrystalle. An Spaltungsstücken des Dolomit fand Verf. $rr = 73^{\circ}48'$; spez. Gewicht 2,96. Eine Analyse ergab: CaO 28,78, MgO 15,69, FeO 9,33, MnO 0,26, CO_2 (Diff.) 46,18, Sa. = 100,24. Verf. berechnet aus diesen Zahlen die angenäherte Formel $4\,CaCO_3 \cdot 3\,MgCO_3 \cdot (Fe, Mn)CO_3$. Das Mineral enthält Einschlüsse von Wasser und von flüssiger und gasförmiger Kohlensäure. Verf. vergleicht seine Resultate mit den an anderen eisenhaltigen Dolomiten aus dem Simplontunnel erhaltenen und macht auf die veränderliche Zusammensetzung der untersuchten Stufen aufmerksam.

Ref.: F. Zambonini.

4. E. Grill (in Florenz): **Krystallographische Beobachtungen am Kalkspat der Insel Elba** (Pubblicazioni R. Istituto di Studi superiori usw. in Firenze. Sezione di Scienze Fisiche e Naturali. 1912, 20 S. mit 1 Taf.)

Die vom Verf. untersuchten Krystalle gehören der Florentiner Sammlung.

Umgebung von Portoferraio.

a) Forte Falcone. Die zahlreichen Stufen dieses Vorkommens bestehen aus einem Kalkstein, welcher durch Limonit, Ocker und Pyrolusit verunreinigt ist. Auf dem Gestein sitzen die Kalkspatkrystalle, welche bald vollständig, bald zum Teil vom Pyrolusit bedeckt sind. Die größeren Krystalle besitzen einen kalkigen Überzug, welcher bis 1 mm dick und heller gefärbt ist. Einige Krystalle sind mit Limonit bedeckt. Alle diese Krystalle eignen sich nur wenig zu goniometrischen Messungen; Verf. hat aber auch sehr glänzende Krystalle gefunden, an welchen er die meisten neuen Formen bestimmte. Die beobachteten Formen sind folgende: $\{20\bar{1}\}$, $\{11\bar{1}\}$, $\{23.11.\overline{21}\}$, $\{110\}$, $\{21\bar{2}\}$* sehr verbreitet; $\{100\}$, $\{2\bar{1}\bar{1}\}$, $\{3\bar{1}\bar{1}\}$*, $\{33\bar{5}\}$* wenig häufig; $\{55\bar{4}\}$*, $\{44\bar{3}\}$*, $\{10.10.\bar{7}\}$*, $\{17.17.\overline{10}\}$*, $\{53\bar{4}\}$* selten; $\{11.7.\bar{9}\}$*, $\{15.9.\overline{14}\}$**, $\{45.0.\overline{32}\}$**, $\{17.17.21\}$** sehr selten. (Die mit einem Sternchen versehenen Formen sind für die Insel, die mit zwei Sternchen für das Mineral neu).

Die meisten Krystalle sind von skalenoëdrischem Habitus; an ihnen herrschen bald $\{23.11.\overline{21}\}$, bald $\{21\bar{2}\}$ oder $\{20\bar{1}\}$ vor. Die Form $\{21\bar{2}\}$ ist für die Krystalle mit hornartigem Aussehen charakteristisch, welche die Kombination $\{21\bar{2}\}$, $\{20\bar{1}\}$, $\{33\bar{5}\}$ zeigen; an ihnen ist $\{21\bar{2}\}$ oder $\{20\bar{1}\}$ vorherrschend. Seltener besitzen die Krystalle einen rhomboëdrischen Habitus, welcher durch die große Entwickelung von $\{110\}$ bedingt ist. Wenig verbreitet sind prismatische Krystalle. Die für die Lokalität neuen Formen sind immer untergeordnet; die für das Mineral neuen wurden nur einmal und mit einer einzigen Fläche gefunden. Für $\{17.17.\overline{21}\}$ gibt Verf. keine Winkel; er sagt nur, daß diese Form mit einer linearen, glänzenden Fläche die Kante $[23.11.\overline{21} : 11.23.\overline{21}]$ abstumpft. Für die anderen neuen Formen werden folgende Winkel angegeben:

	gemessen	berechnet
$(11\bar{1}):(45.0.\overline{32})$	$= 36^\circ 58'$ gemessen	$36^\circ 57'$ berechnet
$(21\bar{1}):(45.0.\overline{32})$	$= 26\ 36$ »	$26\ 42$ »
$(11\bar{1}):(15.9.\overline{14})$	$= 11\ 37$ »	$11\ 55$ »

Verf. hat 39 verschiedene Kombinationen bestimmt; er bemerkt, daß $\{23.11.\overline{21}\}$ und $\{11\bar{1}\}$ immer zusammen vorkommen, und daß beide fehlen, wenn $\{21\bar{2}\}$ anwesend ist. Zwillinge, entweder nach $\{100\}$ oder nach $\{11\bar{1}\}$ sind selten.

b) Forte Stella. Die Krystalle dieser Lokalität gleichen jenen von Falcone mit hornartigem Aussehen und zeigen die Formen $\{21\bar{2}\}$, $\{20\bar{1}\}$, $\{33\bar{5}\}$. Zwillinge nach $\{100\}$ und $\{11\bar{1}\}$.

c) Scoglietto, Ponticello und Catenacci liefern wenig interessante Exemplare; eine Stufe von Catenacci zeigte die von vom Rath (Popp. Ann. 1867, **142**, 536) beschriebenen Zwillinge nach (110); sie zeigen nur $\{11\bar{1}\}$.

Umgebung von Rio dell' Elba.

a) Bagnaia oder Bagnara, östlich von Rio dell' Elba. Prismatische Krystalle, welche auf einem grauen, bisweilen sandigem Kalk zusammen mit Quarzkrystallen sitzen. Die häufigste Kombination ist $\{110\}$, $\{2\bar{1}\bar{1}\}$; andere Formen sind $\{100\}$ und $\{20\bar{1}\}$.

Umgebung von Rio Marina.

a) Cavacce (Rio Antenna). Die besten Krystalle sind groß, trüb und sitzen auf dem Kalk mit Limonit. Häufig zeigen sie nur $\{11\bar{1}\}$, bisweilen auch $\{110\}$ oder $\{111\}$ und $\{110\}$.

b) Trincera. Krystalle, welche jenen von Cavacce ähnlich sind. Einmal fand Verf. außer $\{11\bar{1}\}$ auch $\{20\bar{1}\}$.

Umgebung vom Capo Pero oder Capo Porro.

a) Cavine. Rhomboëdrische oder prismatische Krystalle auf dem grauen oder schwärzlichen Kalkstein. Sie sind von Limonit (bisweilen pseudomorph nach Pyrit) und Baryt begleitet. Vorherrschende Form ist $\{110\}$; andere Formen $\{2\bar{1}\bar{1}\}$, $\{20\bar{1}\}$, $\{100\}$.

b) Serre. Erdige, große, trübe Krystalle $\{100\}$, bisweilen mit $\{40\bar{1}\}$ oder mit $\{30\bar{1}\}$ und $\{20\bar{1}\}$.

c) Capo Poro. Prismatische Krystalle $\{2\bar{1}\bar{1}\}$, $\{110\}$ auf dem Sandstein.

Östliche Küste vom Golfo di Campo.

a) Cambio. Große, skalenoëdrische Krystalle $\{20\bar{1}\}$ mit einem kalkigen Überzug.

b) Fonza. Kleine, weißliche, trübe, rhomboëdrische Krystalle $\{11\bar{1}\}$; andere zeigen nur $\{100\}$, und andere endlich die Formen $\{11\bar{1}\}$, $\{23.11.\bar{2}\bar{1}\}$, $\{20\bar{1}\}$, $\{10\bar{1}\}$. Merkwürdig ist $\{10\bar{1}\}$, welches am Elbaner Kalkspat sehr selten ist.

c) Punta di Mete (auch Punta alle Mele oder Punta di Moto benannt). Schon von d'Archiardi beschrieben: rhomboëdrische Krystalle mit den Formen $\{100\}$, $\{110\}$, $\{20\bar{1}\}$, $\{30\bar{1}\}$, $\{40\bar{1}\}$, $\{2\bar{1}\bar{1}\}$.

Von Palombaia stammt eine Quarzitstufe mit Quarzkrystallen und großen Kalkspatrhomboëdern $\{100\}$: die Flächen von $\{100\}$ sind parallel zu den Polkanten und zu den Kanten mit $\{111\}$ stark gestreift. In einem losen, großen Krystall $\{100\}$ von San Piero in Campo sind die Flächen parallel den Spaltungsrichtungen, sowie parallel der kurzen Diagonale gestreift.

Große, trübe, rhomboëdrische Krystalle unbekannten Fundortes sind Zwillinge nach $\{100\}$. Ebenfalls von unbekanntem Vorkommen ist eine Stufe, an welchem Verf. die Formen $\{2\bar{1}\bar{1}\}$, $\{110\}$, $\{20\bar{1}\}$, $\{730\}$ bestimmte. Verf. erwähnte auch einige Lokalitäten, an welchen Kalkspatstalaktiten gefunden wurden.

Ref.: F. Zambonini.

5. **E. Billows** (in Padua): **Analyse venetianischer Mineralien.** Padua, Oktober 1912.

1. **Allophan** vom Monte Civillina. Verf. hat dieses Mineral in einer verlassenen Bleiglanzgrube, am Gipfel des Monte Civillina, in der Nähe der Mineralwasserquelle Fonte Civillina gesammelt. Es ist erdig oder bildet eine dichte Masse, weißlich oder bräunlich im Inneren, mit einer glasigen, himmelblauen, etwas ins Grüne fallenden, äußeren Kruste. Härte = 3; spez. Gewicht 1,94. Die Analyse ergab: H_2O 32,08, SiO_2 28,01, Al_2O_3 37,17, Cr_2O_3, Spuren, $Fe_2O_3 + Mn_2O_3$ 1,42, CaO 0,23, ZnO 0,79, CuO 0,64, Sa. = 100,34.

2. **Analcim** aus dem Val dei Zuccanti. Er kommt in Krystallen $\{211\}$, manchmal mit kleinen Würfelflächen, in den Drusen des Augitporphyrits vor. Härte 5; spez. Gewicht 2,24. Die Analyse ergab: H_2O 7,82, SiO_2 54,08, Al_2O_3 20,95, Na_2O 14,01, K_2O 1,02, CaO 0,40, $Fe_2O_3 + Mn_2O_3$ 1,78, Sa. = 100,06.

3. **Heulandit** aus dem Val dei Zuccanti. Rote Blättchen in den Drusen des veränderten Augitporphyrits, welche dem Heulandit vom Fassatale ähnlich sind. Härte $3\frac{1}{2}$; spez. Gewicht 2,17. Die Zusammensetzung ist folgende: H_2O 14,67, SiO_2 57,96, Al_2O_3 15,78, CaO 8,10, Na_2O 2,16, K_2O 0,21, $Mn_2O_3 + Fe_2O_3$ 2,04, Sa. = 100,92.

4. **Arduinit,** ein neues Mineral aus dem Val dei Zuccanti. Der Verf. hat den gut bekannten, sogenannten roten Natrolith der genannten Lokalität, welcher vor einigen Jahren von G. Ongaro mit dem Stilbit identifiziert worden war, einer neuen Untersuchung unterworfen, welche zum Resultate geführt hat, daß es sich um ein neues Mineral handelt. Die radialfaserigen Büschel bestehen aus Kryställchen, welche u. d. M. die Tracen einer der Verlängerungsrichtung parallelen Spaltbarkeit erkennen lassen. Alle Fasern löschen genau parallel der genannten Richtung aus, welche optisch negativ ist. Spez. Gewicht 2,26. Von Säuren nur unvollkommen zersetzbar. Zwei Analysen, an gereinigtem, bei 100° getrocknetem Material ausgeführt, ergaben die unter I und II wiedergegebenen Zahlen.

	I.	II.	Mittel.
H_2O	13,63	14,08	13,85
SiO_2	49,70	49,11	49,40
Al_2O_3	14,06	15,09	14,57
CaO	6,94	6,21	6,57
Na_2O	12,32	11,22	11,77
K_2O	1,37	1,71	1,54
Fe_2O_3 / Mn_2O_3	2,48	2,39	2,43
	100,50	99,81	100,13

Für das neue Mineral schlägt Verf. den Namen Arduinit vor, zur Ehren des venetianischen Geologen Giovanni Arduino, welcher von 1714 bis 1795 lebte. (Die Analyse des Verf. führt zur Formel $(Na_2, Ca)AlSi_3O_8 . 2\frac{1}{2}H_2O$. Der Ref.).

Ref.: F. Zambonini.

6. **J. C. Branner** (in Palo Alto, Californien): **Ein Kohlenwasserstoff aus dem Diamant- und Carbonadodistrikt von Bahia, Brasilien** (Amer. Journ. Sci. 1912, (4)**33**, 25—26).

Der pechschwarze undurchsichtige Kohlenwasserstoff findet sich in den Lagen unter den diamantführenden Sanden in Chique-Chique, Bahia. Beim Trocknen schrumpft die Substanz zu kleinen Stücken zusammen. Muscheliger Bruch. Härte = 2,2. Spez. Gewicht = 1,51, sehr bröcklig. Analyse (L. R. Lenox): Wasser 19,43; flüchtige verbrennliche Substanz 35,47; fester Kohlenstoff 40,06; Asche 5,07; zusammen 100,03.

Ref.: W. T. Schaller.

7. **N. L. Bowen** (in Boston, jetzt in Washington): **Die Zusammensetzung von Nephelin** (Ebenda 49—54, mit 1 Fig.).

Künstliches $NaAlSiO_4$: Spez. Gewicht 2,619. $\omega = 1,537$, $\varepsilon = 1,533$. Mischungen, die einen Überschuß an SiO_2 enthielten, ergaben homogene Substanz mit den Eigenschaften von $NaAlSiO_4$. Die unregelmäßige Stellung von Nephelinanalysen in einem Dreipunktdiagramm (SiO_2, $K_2O . Al_2O_3$, $Na_2O . Al_2O_3$) zeigen an, daß das Mineral eine Mischung aus mindestens drei Komponenten sein muß.

Ref.: W. T. Schaller.

8. **A. F. Rogers** (in Palo Alto, Californien): **Baddeleyit von Montana** (Ebenda 54—56).

Baddeleyit ist ein akzessorischer Gemengteil eines gneißähnlichen Korund-Syenits, der Mikroklin, Mikroperthit, Biotit und Korund neben untergeordneten Mengen von Muscowit, Sillimanit und Zirkon enthält. Fundort ist die Bozeman Corundum Company-Grube, 14 Meilen südwestlich von Bozeman, Montana. Die sehr kleinen, schwarzen Krystalle werden bis 3 mm lang und sind prismatisch mit quadratischem Querschnitt oder tafelig. Prismatisch mit nur wohlbestimmter Prismenzone.

	Gemessen:	Berechnet:
$(100):(110)$	= 44° 24′	44° 20′
$(110):(010)$	= 45 35	45 40
$(100):(010)$	= 89 59	90 00
$(010):(\bar{1}11)$	= 63 15	64 18

Spaltbar nach $\{100\}$, $\{110\}$, $\{010\}$. Härte = 6,5. Brechungsindex größer als Methylenjodid. Auf Grund qualitativen chemischen Befundes wurde das Mineral als Baddeleyit bestimmt.

Ref.: W. T. Schaller.

9. H. L. Wells (in New Haven): **Über einen Farbeneffekt einer isomorphen Mischung** (Ebenda 103—104).

Die Farbe isomorpher Mischungen sollte zwischen den Farben der Komponenten liegen. Eine Ausnahme bilden die Mischungen von Cs_2PbCl_6 und Cs_2TeCl_6. Beide bilden hellgelbe Oktaëder, ihre isomorphe Mischung dagegen ist immer hellorangerot (wobei die Menge des Cs_2TeCl_6 zwischen 11,4—57,6% schwanken kann.

Ref.: W. T. Schaller.

10. A. F. Rogers (in Palo Alto, Californien): **Lorandit aus der Rambler Mine, Wyoming** (Ebenda 105—106).

Lorandit wurde bestimmt aus der Rambler Mine, bei Encampment, Südwyoming. Auf derbem Pyrit sitzen Krystalle von Baryt, Auripigment, Realgar und ein einzelner Krystall von Lorandit. Der unvollkommene Krystall, etwa 4 mm groß, ist begrenzt von $\{110\}$ und von Spaltflächen nach $\{100\}$, $\{001\}$ und $\{\bar{1}01\}$. $(100):(001) = 52^\circ 49'$ (berechnet $52^\circ 27'$); $(001):(\bar{1}01) = 51^\circ 17'$ (ber. $51^\circ 49'$). Chemisch wurde die Anwesenheit von Tl, As und S festgestellt.

Ref.: W. T. Schaller.

11. H. S. Washington (in Washington): **Ein Vorschlag zu einer Nomenklatur der Mineralien** (Ebenda 137—151).

Die Mineralien werden aufgefaßt als Salze von Mineralsäuren und nicht einfach als Salze z. B. der Orthokieselsäure, Metakieselsäure usw. Mineralgruppen sind alsdann Salze einer bestimmten Mineralsäure, die auf »ic« endet. Für eine binäre Verbindung ist die Endung »id« und für die Sulfo- oder Oxysäure »at«. Außerdem werden noch andere Formen und Endungen angegeben. Einige wenige Beispiele werden genügen, um die vorgeschlagenen Namen zu zeigen.

Markasit-Gruppe.

Markaside, $R(S, As)_2$, rhombisch.

Markasit, FeS_2 ist Eisensulfmarkasid,
Safflorit, $CoAs_2$ ist Cobaltarsenmarkasid usw.

Calcit-Gruppe.

Calcitate, $R''CO_3$, trigonal.

Calcit, $CaCO_3$ ist Calciumcalcitat,
Ankerit $(Mg, Fe)Ca(CO_3)_2$ ist Fermag-Calciumcalcitat usw.

Feldspat-Gruppe.

Fedspatate, $\left\{\begin{matrix} R'AlSi_3O_8 \\ R''AlSi_2O_8 \end{matrix}\right\}$, monoklin-triklin.

Adular-Untergruppe.

Adularate, monoklin.

Orthoklas, $KAlSi_3O_8$ ist Kaliumadularat usw.

Anorthit-Untergruppe.

Anorthate, $R''Al_2Si_2O_8$, triklin.

Anorthit, $CaAl_2Si_2O_8$ ist Calciumanorthat usw.

Isomorphe Mischungen.

Oligoklas, Ab_2An_1 ist Calcium-di-natro-anorth-albat.

Einige weitere Beispiele werden genügen:

Bronzit, $(Fe, Mg)_2Si_2O_6$ ist Ferromagnesiumhypersthenat,
Pektolit, $HNaCa_2Si_3O_9$ ist Acid-natrocalcium-diopsidat,
Augit ist Alfercalmagdiopsidat,
Klinohumit ist Magnesiumquadrichondrodat,
Euklas ist Acid-beryllium-alumi-datolat.

Ref.: W. T. Schaller.

12. T. L. Watson (in Charlottesville, Virginia): **Verwachsung von metallischem Gold mit Sillimanit** (Amer. Journ. Sci. 1912, (4) **33**, 241—244).

Eine innige Verwachsung von Gold und Sillimanit von Coosa Creek, 4—5 Meilen südlich von Blairsville, Union Co., Georgia, weist auf eine scheinbar gleichzeitige Entstehung beider hin. Mikroskopische Untersuchung lehrt jedoch, daß das Gold später eingeführt wurde, und daß Sillimanit, Granat und Glimmer vor dem Gold gebildet wurden.

Ref.: W. T. Schaller.

13. C. H. Warren (in Boston): **Die Ilmenitgesteine in der Nähe von St. Urbain, Quebec; ein neues Vorkommen von Rutil und Sapphirin** (Ebenda 263—277).

Große Mengen Titaneisenerz treten in Anorthosit in dem Kirchspiel St. Urbain, Quebec, Canada, auf. Sie bestehen aus Ilmenit, Hämatit und akzessorischem Andesin, grünem Spinell und Biotit. Rutil ist ebenfalls ein wesentlicher und häufiger Bestandteil (15%) und in kleinerer Menge (3—5%) auch Sapphirin. Das Titaneisenerz besteht aus sehr fein verwachsenem Ilmenit und Hämatit.

Der Sapphirin zeigt starken Pleochroismus: $\mathfrak{a}$ blaßrauchbraun bis beinahe farblos, $\mathfrak{b}$ und $\mathfrak{c}$ tief sapphirblau, mitunter mit einem grünen Schimmer. $\alpha = 1{,}729$, $(\gamma - \alpha) = 0{,}005$. Negativ, $2E$ groß, ausgeprägte Dispersion, $r < v$. Dichte etwa 3,5. Analyse: $SiO_2 = 13{,}44$, $Al_2O_3 = 62{,}98$, $FeO = 9{,}08$, $MgO = 15{,}28$, zusammen 100,78. Die Zusammensetzung scheint sich nicht durch eine einfache Formel wiedergeben zu lassen.

Ref.: W. T. Schaller.

14. H. W. Foote und **W. M. Bradley** (in New Haven): **Über feste Lösungen in Mineralien II. — Die chemische Zusammensetzung des Analcims** (Ebenda 433—439).

Eine Betrachtung der aus den vorhandenen Analcimanalysen berechneten Verhältnisse zeigt, daß zwar das Verhältnis $Na_2O : Al_2O_3 = 1 : 1$ ist, daß jedoch das Verhältnis dieser Basen zur Kieselsäure (angenähert 1 : 4) und zum Wasser (1 : 2) von diesen genauen Werten beträchtliche Abweichungen zeigt. Es wurden daher 6 neue Analysen an sorgfältig ausgewähltem und gereinigtem Material gemacht. Diese Durchschnittswerte von je zwei nahe übereinstimmenden Analysen werden unten angeführt. Die Fundorte sind: 1. Two Islands, Neu-Schottland; 2. Zyklopeninseln; 3. Kergueleninsel; 4. Viktoria, Australien; 5. Michigan; 6. Montreal, Canada.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
SiO_2	55,90	54,41	54,68	55,06	56,48	56,84
Al_2O_3	22,40	23,62	23,33	22,85	22,13	22,81
Fe_2O_3	0,11	0,12	0,14	0,15	0,21	0,22
K_2O	0,03	0,12	0,02	0,17	0,11	0,19
Na_2O	12,91	13,36	13,47	13,18	13,04	12,69
H_2O	8,35	8,24	8,46	8,38	8.39	8,27
	99,70	99,87	100,10	99,79	100,36	101,02
Spez. Gewicht	2,254	2,260	2,257	2,219	2,223	2,231

Die aus diesen Analysen berechneten Verhältnisse sind:

Anal. No.	SiO_2	Al_2O_3 usw.	Na_2O usw.	H_2O
1	4,46	1,06	1,00	2,24
2	4,16	1,07	»	2,12
3	4,18	1,05	»	2,17
4	4,29	1,05	»	2,19
5	4,45	1,02	»	2,21
6	4,61	1,09	»	2,25

Es ergibt sich also ein Überschuß von SiO_2 über 4 und von H_2O über 2. Die Verff. sind nun der Ansicht, daß im Analcim der Überschuß von Wasser und Kieselsäure über die Zahlen, die durch die gewöhnliche Formel ($Na_2O . Al_2O_3 . 4\,SiO_2 . 2\,H_2O$) erfordert werden, in Form von fester Lösung vorliegt und daß folglich die Analcimformel zu schreiben ist: $Na_2Al_2(SiO_3)_4 . 2\,H_2O . xH_2Si_2O_5$. Es ist indessen nicht notwendig, daß die Verbindung $H_2Si_2O_5$ als solche in fester Lösung anwesend ist, und die wirklichen Komponenten können sein: $Na_2Al_2(SiO_3)_4 . 2\,H_2O$ und $Na_2Al_2Si_6O_{16} . 3\,H_2O$, möglicherweise auch noch andere Bestandteile.

Ref.: W. T. Schaller.

15. H. W. Foote und W. M. Bradley (in New Haven): **Die chemische Zusammensetzung des Nephelins** (Ebenda 439—441).

Die Verff. lassen die Frage über den Zustand des Überschusses an Kieselsäure, die nach ihrer Annahme im Nephelin als feste Lösung anwesend ist (diese Zeitschr. **53**, 625), offen. (Vgl. W. T. Schaller, diese Zeitschr. **50**, 343 und Bowen, Ausz. No. 7). Das Verhältnis $SiO_2 : Al_2O_3$ in mit aufgelöster Kieselsäure gesättigtem Nephelin ist 2,2 : 1.

Ref.: W. T. Schaller.

16. A. L. Day und R. B. Sosman (in Washington): **Das Stickstoffthermometer von 300°—630° mit einer direkten Bestimmung des Siedepunkts des Schwefels** (Ebenda 517—533, mit 3 Fig.).

Von mineralogischem Interesse sind die sehr sorgfältig und genau bestimmten Schmelz- und Siedepunkte:

Schwefel, Siedepunkt	= 444,55° C.
Antimon, Schmelzpunkt	= 630,0
Zinn, Erstarrungspunkt	= 231,8
Wismut »	= 271,0
Blei »	= 327,3

Ref.: W. T. Schaller.

17. N. L. Bowen (in Washington): **Das binäre System: $Na_2Al_2Si_2O_8$ (Nephelin, Carnegieit)—$CaAl_2Si_2O_8$ (Anorthit)** (Am. Journ. Sci. 1912, (4) 33, 551—573).

Die thermische Untersuchung künstlicher Präparate, die in ihrer Zusammensetzung Nephelin und Carnegieit entsprachen, wurde vorgenommen:

Carnegieit, $\gamma = 1,514$, $\alpha = 1,509$, $(\gamma - \alpha) = 0,05$, negativ, $2V = 12^\circ - 15^\circ$, Dichte $(21^\circ) = 2,513$.

Nephelin, $\omega = 1,537$, $\varepsilon = 1,533$, $(\omega - \varepsilon) = 0,004$, negativ, Dichte $(21^\circ) = 2,619$.

Mischkrystalle von Anorthit und Nephelin mit 65—100% Nephelin wurden hergestellt:

% $Na_2Al_2Si_2O_8$	% $CaAl_2Si_2O_8$	ω	ε	Doppelbrechung	opt. Char.
100	0	1,537	1,533	0,004	—
90	10	1,537	1,535	0,002	—
80	20	1,537	1,537 —	sehr schwach	—
77	23	1,537	1,537	Null	isotrop
75	25	1,537	1,537 +	sehr schwach	+
65	35	1,537	1,539	0,002	+

Obwohl Nephelin 35% Anorthit in fester Lösung halten kann, vermag der Anorthit nur bis 2% $Na_2Al_2Si_2O_8$ zu lösen. [Washington und Wright, welche den Namen Carnegieit gaben (diese Zeitschr. 52, 68), nahmen an, daß das Mineral in einem Feldspat ($Ab_{\cdot}An_{10}$) bis zu 5,5% existieren kann, wohingegen Bowen findet, daß es im Anorthit nicht über 2% hinausgehen kann. Obendrein stellt Bowen fest, daß das Mineral Carnegieit nie einwandfrei in der Natur identifiziert wurde. Das Belegen eines angenommenen Komponenten, der nie in der Natur gefunden wurde, mit einem Mineralnamen und die Beibehaltung eines solchen Namens wie »Carnegieit« kann nicht streng genug verurteilt werden. — Der Ref.]

Ref.: W. T. Schaller.

18. E. T. Wherry (in Washington): **Ein neues Vorkommen von Carnotit** (Ebenda 574—580).

Ein früher als Autunit bezeichnetes Mineral von dem Ostende des Mt. Pisgah, nördl. der Stadt Mauch Chunk, Pennsylvanien, wurde als Carnotit identifiziert. Die Analysen (1. Gesamtanalyse, 2. Fe_2O_3, H_2O und Unlösliches abgezogen) ergaben:

	1.	2.	Verhältniszahlen.
V_2O_5	7,2	21,1	1,00
UO_3	23,8	69,8	2,09
Fe_2O_3	6,1	—	
CaO	1,5	4,4	} 1,11
K_2O	1,6*	4,7	
H_2O	10,5	—	
Unlöslich	49,3	—	
	100,0	100,0	

Die daraus hergeleitete Formel ist $(Ca, K_2)O . 2\,UO_3 . V_2O_5$ + Wasser. Carnotit gehört wahrscheinlich zur selben Gruppe wie Autunit, Torbernit usw. Vana-

*) Durch Differenz bestimmt.

din und wahrscheinlich auch das Uran wurden von zirkulierenden Oberflächenwässern aus schwarzen Schiefern ausgezogen, die sich mitten in Konglomeraten durch mechanische Konzentration schwarzer Gemengteile krystalliner Gesteine nach Süd und Ost hin bildeten, dabei dem Wechsel vom ariden zum humiden Klima zu Beginn des Pennsylvanian (Obercarbon) folgend.

Ref.: W. T. Schaller.

19. H. E. Merwin und **E. S. Larsen** (in Washington): **Mischungen von amorphem Schwefel mit Selen als Immersionsmaterial für die Bestimmung hoher Brechungsindices mit dem Mikroskop** (Ebenda (4) 34, 42—47).

Geschmolzene Mischungen von Schwefel und Selen lassen sich gut zur Bestimmung von Brechungsindices bei Anwendung der »Ölimmersionsmethode« mit dem Mikroskop gebrauchen. Mischungen mit weniger als 15% *Se* krystallisieren zu rasch, als daß sie gut verwendbar wären. Mischungen mit mehr *Se* bleiben monatelang amorph. Mischungen mit weniger als 45% *Se* sind gelb oder orange; andere Mischungen sind tiefer rot, ihr Brechungsindex läßt sich alsdann nur für Rot angeben. Die Dispersion des Selen ist stark. Folgende Tabelle enthält die für verschiedene Mischungen von *Se* und *S* ermittelten Brechungsindices:

% Se	% S	N_{Li}	N_{Na}	μμ	% Se	% S	N_{Li}	N_{Na}	μμ
0,0	100,0	1,978	1,998	—	57,0	43,0	2,200	2,248	620
9,0	91,0	2,000	2,022	—	64,0	36,0	2,250	2,307	630
17,6	82,4	2,025	2,050	—	70,0	30,0	2,300	2,365	633
25,0	75,0	2,050	2,078	—	75,0	25,0	2,350	2,423	636
31,8	68,2	2,075	2,107	—	80,0	20,0	2,400	2,490	640
37,5	62,5	2,100	2,134	—	87,7	12,3	2,500	2,624	645
43,3	56,8	2,125	2,163	580	93,8	6,2	2,600	2,755	652
48,2	51,8	2,150	2,193	605	99,2	0,8	2,700	2,90	662
53,0	47,0	2,175	2,220	615	100,0	0,0	2,716	2,92	665

Ref.: W. T. Schaller.

20. W. E. Ford und **W. M. Bradley** (in New Haven): **Pseudomorphosen nach Antimonit von San Luis Potosi, Mexico** (Ebenda 184—186, mit 3 Fig.).

Die Proben wurden etwa 10 Meilen westlich von Charcas, San Luis Potosi, gefunden. Sie kamen vor in dünnen Adern, welche Kalkstein durchsetzen. Drei der untersuchten Krystalle erreichten 10 cm Länge und waren zwischen 1 und 2 cm dick. Die Formen wurden als Antimonitformen bestimmt: $b\{010\}$, $n\{210\}$, $m\{110\}$, $o\{120\}$, $\tau\{343\}$. Die Krystalle waren prismatisch und stark gestreift. An einem Krystall wurden Flächen einer Pyramide, nahe $\{6.10.15\}$ festgestellt. Von den Pyramidenflächen ist nur die Hälfte entwickelt.

Das pseudomorphe Material ist schmutzig blaßgelb, und scheint homogen. Es ist optisch isotrop. Spez. Gewicht = 4,906. Analysen zweier Proben ergaben:

Sb_2O_5	85,53	90,43
CaO	9,71	7,36
H_2O	4,80	3,83
	100,04	101,62

Die Substanz ist nur teilweise in Salzsäure löslich und die Verff. betrachten sie nicht als wohldefinierte Verbindung, sondern halten sie für amorphe Substanz wechselnder Zusammensetzung. (Vgl. Breithaupts Gelbantimonerz.)

Ref.: W. T. Schaller.

21. J. E. Wolff (in Cambridge, Massachusettes): **Ein neuer Chlorit von Nordwyoming** (Amer. Journ. Sci. 1912, (4) **34**, 475—476).

Der Name Sheridanit wird für einen Chlorit, der ein 6—8 Fuß breites vertikales Schieferband in Sheridan County, Nordwyoming, bildet, vorgeschlagen. Das blättrige, homogene Mineral ist schwach silbergrau gefärbt und ist durchscheinend. Gute Spaltbarkeit nach der Basis. $\alpha = 1{,}580$, $\beta = 1{,}580 - 1{,}581$, $\gamma = 1{,}589$. $2E$ etwa 35°, doch wurden Werte von 26°—50° gefunden. Spitze Bisektrix unter 5—10° gegen die c-Axe geneigt. Spez. Gewicht = 2,702. Schmilzt nur schwer zu schneeweißem Email. Langsam zersetzt durch siedende H_2SO_4, durch HCl nur schwer. Analyse:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	FeO	H_2O unter 110°	H_2O über 110°	Na_2O	K_2O	CaO	Summe
28,81	26,43	0,24	31,21	0,40	0,09	12,62	0,35	0,14	0,00	100,29

Die daraus hergeleitete Formel ist: $H_6Mg_3Al_2Si_2O_{13}$.

Ref.: W. T. Schaller.

22. T. L. Watson (in Charlottesville, Virginia): **Krageröit, ein rutilführendes Gestein von Krageröe, Norwegen** (Ebenda 509—514, mit 1 Fig.).

Analysen von Rutil von Krageröe, ausgeführt von W. M. Thornton, ergaben: Spez. Gewicht = 4,225. $TiO_2 = 97{,}68$, $SiO_2 = 1{,}06$, $FeO = 0{,}81$, $Cr_2O_3 = 0{,}39$, $V_2O_3 = 0{,}55$, Summe = 100,49.

Ref.: W. T. Schaller.

23. H. S. Washington (in Washington): **Die Konstitution einiger Silikate von Salzcharakter** (Ebenda 555—571).

Vorausgesetzt ist die Annahme, daß die Feldspäte, Feldspatoide (z. B. Leucit, Nephelin usw.), Skapolithe und Zeolithe Alumosilikate von einem gemeinsamen chemischen Bau darstellen, der in der Gegenwart von gewissen Atomgruppen zum Ausdruck kommt. Ihre Formeln werden, Strengs Formulierung (Neues Jahrb. 1865, S. 411, 513) entsprechend, entwickelt. Die Feldspäte, Feldspatoide und die meisten Zeolithe werden als Salze betrachtet oder als isomorphe Mischungen von Salzen einer Aluminiumkieselsäure $nH_5AlSi_2O_8$, deren fünf Wasserstoffatome isomorph ersetzt sind durch die »vollständigen Atomgruppen«: $(R^ISi)^V$, $(R^{II}Al)^V$ und $(R^{II}Si_2)^X$, wobei $R^I = K$, Na, Li und $R^{II} = Na_2$, K_2, Ca, Ba, Sr. Die Skapolithe sind Salze von $H_{10}AlSi_3O_{12}$, wobei der Wasserstoff durch die nämlichen »vollständigen Atomgruppen« ersetzt ist.

Beispiele:

Orthoklas	$(KSi)AlSi_2O_8$,	monoklin oder pseudomonoklin
Barbierit	$(NaSi)AlSi_2O_8$	» » »
Celsian	$(BaAl)AlSi_2O_8$	» » »
Hyalophan	$\begin{cases} m(KSi)AlSi_2O_8 \\ n(BaAl)AlSi_2O_8 \end{cases}$	» » »

Mikroklin	$(KSi)AlSi_2O_8$	triklin
Albit	$(NaSi)AlSi_2O_8$	»
Anorthit	$(CaAl)AlSi_2O_8$	»
Carnegieit	$(Na_2Al)AlSi_2O_8$	»
Calciumalbit	$(CaSi)AlSi_2O_8$	»

Anorthoklas	$m(KSi)AlSi_2O_8$	»
	$n\,(NaSi)AlSi_2O_8$	»
Oligoklas	$2\,(NaSi)AlSi_2O_8$	»
Ab_2An_1	$1\,(CaAl)AlSi_2O_8$	»
	$4\,(KSi)AlSi_2O_8$	»
Sigterit	$2\,(NaSi)AlSi_2O_8$	»
	$9\,(Na_2Al)AlSi_2O_8$	»

Leucit $\begin{cases} 2\,(KSi)AlSi_2O_8 \\ 1\,(K_2Al)AlSi_2O_8 \end{cases}$

Analcim $\begin{Bmatrix} 2\,(NaSi)AlSi_2O_8 \\ 1\,(Na_2Al)AlSi_2O_8 \end{Bmatrix} . 4\,H_2O$

Nephelin $\begin{cases} 2\,(KSi)AlSi_2O_8 \\ 10\,(Na_2Al)AlSi_2O_8 \\ 1\,(K_2Al)AlSi_2O_8 \end{cases}$

Heulandit $(CaSi_2)(AlSi_2O_8)_2 + 5\,H_2O$

Phillipsitreihe, monoklin.

Hypothetisch	$(CaAl)_4(AlSi_2O_8)_4 + 8\,H_2O$
Wellsit	$(CaAl)_2(BaAl)(KSi)_2(AlSi_2O_8)_5 + 12\,H_2O$
Phillipsit	$(CaAl)_2(KSi)_4(AlSi_2O_8)_6 + 16\,H_2O$
Harmotom	$(BaAl)(BaSi_2)_3(AlSi_2O_8)_7 + 20\,H_2O$
Stilbit	$(CaSi_2)_4(AlSi_2O_8)_8 + 24\,H_2O$

Gmelinit	$(NaSi)_2(Na_2Al)(AlSi_2O_8)_3 + 12\,H_2O$
Chabasit	$(NaSi)_2(CaAl)(AlSi_2O_8)_3 + 12\,H_2O$
Levynit	$(CaSi)_2(CaAl)(AlSi_2O_8)_3 + 12\,H_2O$

usw.

Die Skapolithe werden geschrieben:

Marialith $(NaSi)_2AlSi_3O_8$
Meionit $(CaAl)_2AlSi_3O_8$

oder, wenn das Chlor in Rechnung gezogen wird:

Marialith $(NaSi)_4Al_2(AlCl)Si_5O_{24}$
Meionit $(CaAl)_4Al_2SiSi_5O_{24}$

(Diese Formel für Meionit entspricht nicht der sonst gebräuchlichen, nämlich $Ca_4Al_6Si_6O_{25}$; Anm. d. Ref.).

Das häufigste und gewöhnlichste Endprodukt der Umwandlung obiger Mineralien ist Kaolinit und dessen Formel kann man schreiben:

$$(H_2Al)AlSi_2O_8 + H_2O.$$

Ref.: W. T. Schaller.

24. W. T. Schaller (in Washington): **Eine Studie über die Rutilgruppe** (Unit. Stat. Geol. Survey 1912, Bull. **509**, 9—39).

Die Mineralien Rutil, Kassiterit, Mossit, Tapiolit, Ixiolit, Iserin, Ainalit, Ilmenorutil und Strüverit sind alle tetragonal mit c von 0,6354 bis 0,6723 und bilden verzerrte Zwillingskrystalle (nach $\{101\}$), verlängert parallel der Ecke $s\{111\}$ $-s'\{1\bar{1}1\}$. Sie werden abgeleitet von einer Reihe ähnlicher Säuren, die allgemein als isomorph betrachtet werden, wie die folgenden:

Niobsäure	$H_2(NbO_3)_2$,	bildet	Niobate
Tantalsäure	$H_2(TaO_3)_2$	»	Tantalate
Metatitansäure	$H_2(TiO_3)$	»	Metatitanate
Metazinnsäure	$H_2(SnO_3)$	»	Metastannate
Metaarsensäure	$H_2(AsO_3)_2$	»	Metaarseniate

Die oben aufgezählten Mineralien sind sämtlich Salze dieser Säuren und werden als isomorphe Mischungen von gewissen hauptsächlichen Bestandteilen betrachtet. Die wichtigsten hauptsächlichen Bestandteile sind:

Name:	Formel:	Höchstprozentzahl in einem natürlichen Mineral:	Mineral:
Ferroniobat	$Fe(NbO_3)_2$	39,2	—
Ferrotantalat	$Fe(TaO_3)_2$	nahezu 100	Tapiolit
Ferrotitanat	$Fe(TiO_3)$	64,0	—
Titanyltitanat	$(TiO)(TiO_3)$	nahezu 100	Rutil
Stannylstannat	$(SnO)(SnO_3)$	nahezu 100	Kassiterit
Ferrostannat	$Fe(SnO_3)$	36,1	—

Die weniger wichtigen Bestandteile, die nur in geringer Menge auftreten, sind:

Zinkarseniat	$Zn(AsO_3)_2$	Mangantantalat	$Mn(TaO_3)_2$
Zinkstannat	$Zn(SnO_3)$	Stannyltantalat	$(SnO)(TaO_3)$
Ferroarseniat	$Fe(AsO_3)_2$	Titanylvanadat	$(TiO)(VO_3)_2$

Unter Annahme isomorpher Mischungen von im wesentlichen zweien dieser Hauptbestandteile wurden die veröffentlichten Analysen von Mossit, Ixiolit, Tapiolit, Ainalit, Kassiterit, Rutil, Nigrin und Iserin studiert und gezeigt, daß sie aus Mischungen von wesentlich zweien dieser oben angeführten wichtigsten Hauptbestandteile bestehen.

Die Ergebnisse, die aus dem Studium der veröffentlichten Analysen erhalten wurden, zeigten, daß diese Mineralien die folgende Zusammensetzung haben:

Isomorphe Mischungen von Ferro-Niobaten und -Tantalaten:

Beschrieben von	Fundort	Ferroniobat %	Ferrotantalat %
Brögger	Moss, Norwegen	39,2	60,6
Rammelsberg	Skogböle, Finnland	24,3	74,0
»	» »	15,6	81,5
»	Sukula »	14,1	85,5
Headden	Custer City, Süd-Dakota	5,6	94,4

Isomorphe Mischungen von Tapiolit und Kassiterit:

Analysiert von	Fundort	Ferrotantalat (Tapiolit) %	Stannylstannat (Kassiterit) %
Nordenskiöld	Skogböle, Finnland	98,8	1,2
Rammelsberg	Kimito »	93—90	6,81—9,67
Simpson	Wodgina, West-Australien	91,1 [1]	8,9
Nordenskiöld	Finnland	10,4	88,3
Headden	Mecklenburg, N. C.	4,6	94,1
»	Etta Mine, Süd-Dakota	2,6	93,3 [2]

Mischungen von Titanyltitanat (Rutil) und Ferrotitanat:

Fundort	Ferrotitanat %	Titanyltitanat (Rutil) %
Georgia	5,0	95,0
St. Peters Dome, Colorado	8,0	92,0
El Paso County, Colorado	12,8	85,9
Bayern	18,8	81,2
Barien	30,0	70,0
Siebenbürgen	31,0	69,0
Iser, Böhmen	64,0	35,4

Mischungen von Ferrostannat und Stannylstannat (Kassiterit):

Analysiert von	Fundort	Ferrostannat %	Stanylstannat (Kassiterit) %
Nordenskiöld	Finnland	1,3	88,3 [3]
Headden	Nord-Carolina	1,3	94,1 [4]
»	Etta Mine, Süd-Dakota	4,1	93,3 [5]
Genth	Mexico	11,8	88,2
»	»	12,9	85,2 [6]
»	»	13,5	83,7 [7]
»	»	15,8	84,2
»	»	32,3	67,7
»	»	36,1	63,9

Strüverit aus Italien kann nach der Analyse von Prior gedeutet werden als eine isomorphe Mischung der bedeutendsten Hauptgemengteile und zwar folgendermaßen:

40,1 % Titanyltitanat $(TiO)(TiO_3)$ — Rutil
29,9 % Ferroniobat $Fe(NbO_3)_2$
27,4 % Ferrotantalat $Fe(TaO_3)_2$ — Tapiolit
2,6 % Ferrotitanat $Fe(TiO_3)$.

Ein Vergleich der aus den oben erwähnten Mischungen berechneten Zusammensetzung mit der Analyse zeigt sehr nahe Übereinstimmung, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist:

---

1) Enthält 81,3 % Mangantantalat ($MnTa_2O_6$) und 9,8 % Manganniobat ($MnNb_2O_6$).
2) Das Mineral enthält auch 4,1 % Ferrostannat.
3) Dieses Mineral enthält auch 10,4 % Tapiolit.
4) » » » » 4,6 % »
5) » » » » 2,6 % »
6) » » » » 1,9 % Zinkarseniat.
7) » » » » 2,8 % Ferroarseniat.

	Berechnet:	Gefunden:
TiO_2	41,41	41,20
Nb_2O_5	23,62	23,48
Ta_2O_5	23,54	23,48
FeO	11,43	11,38
MnO	—	Spur
CaO	—	0,51
MgO	—	0,17
	100,00	100,22

Strüverit von der Etta Mine, Süd-Dakota, besteht aus:

48,8 % Titanyltitanat $(TiO)(TiO_3)$ — Rutil
41,4 % Ferrotantalat $Fe(TaO_3)_2$ — Tapiolit
8,4 % Ferroniobat $Fe(NbO_3)_2$
1,4 % Stannylstannat $(SnO)(SnO_3)$ — Kassiterit.

Im folgenden ein Vergleich der berechneten Zusammensetzung (aus den obigen Zahlen) mit der Analyse:

	Berechnet:	Gefunden:
TiO_2	49,0	49,0
SnO_2	1,3	1,3
FeO	7,3	7,3
Ta_2O_5	35,8	35,7
Nb_2O_5	6,6	6,7
	100,0	100,0

Ilmenorutil aus dem Ilmengebirge, analysiert von Prior, besteht aus:

5,0 % Ferrotitanat $FeTiO_3$
27,5 % Ferroniobat $Fe(NbO_3)_2$
17,0 % Ferrotantalat $Fe(TaO_3)_2$ — Tapiolit
50,5 % Titanylstannat $(TiO)(TiO_3)$ — Rutil.

Vergleich der berechneten Werte mit den gefundenen:

	Berechnet:	Gefunden:
TiO_2	53,13	53,04
Nb_2O_5	21,66	21,73
Ta_2O_5	14,61	14,70
FeO	10,60	10,56
CaO	—	Spur
	100,00	100,03

Die Analyse des Ilmenorutils vom Evje-Kirchspiel in Saetersdal ergibt nach den von Brögger gegebenen und von Prior verbesserten Werten folgendes Resultat:

5,5 % Ferrotitanat $Fe(TiO_3)$
42,1 % Ferroniobat $Fe(NbO_3)_2$
0,5 % Ferrotantalat $Fe(TaO_3)_2$ — Tapiolit
51,9 % Titanyltitanat $(TiO)(TiO_3)$ — Rutil.

Vergleich der aus den obengenannten Mischungen berechneten Werte mit den gefundenen:

	Berechnet:	Gefunden: Ilmenorutil von Evje	Ilmenorutil von Ansel
TiO_2	54,69	54,50	54,50
Nb_2O_5	33,23	33,02	33,49
Ta_2O_5	0,44	0,43	—
FeO	11,64	11,58	11,68
SiO_2	—	0,23	0,05
MnO	—	—	Spur
MgO	—	0,04	Spur
CaO	—	0,22	0,28
	100,00	100,02	100,00

Ilmenorutil von Iveland, Norwegen, wurde ebenfalls von Prior analysiert mit folgender Deutung des Ergebnisses:

51,2% Titanyltitanat $(TiO)(TiO_3)$ — Rutil
41,1% Ferroniobat $Fe(NbO_3)_2$
7,7% Ferrotitanat $Fe(TiO_3)$.

Ein Vergleich der daraus berechneten mit den gefundenen Werten ergibt:

	Berechnet:	Gefunden:
TiO_2	55,20	54,57
Nb_2O_5	32,41	32,15
FeO	12,39	12,29
CaO	—	0,11
MgO	—	Spur
	100,00	99,12

Die von Genth analysierten Arsenkassiterite aus Mexico werden folgendermaßen gedeutet:

83,5—90,8% Stannylstannat $(SnO)(SnO_3)$
4,2—11,6% Zinkarseniat $Zn(AsO_3)_2$
3,0— 8,6% Zinkstannat $Zn(SnO_3)$
0— 2,4% Ferroarseniat $Fe(AsO_3)_2$
0— 2,5% Ferrostannat $Fe(SnO_3)$.

Es ist so augenfällig, daß die Mineralien dieser Gruppe aus isomorphen Mischungen der Hauptbestandteile in verschiedenen Proportionen bestehen, daß nach Ansicht des Verf. von allen hierher gehörigen Mineralien für bestimmte Mineralarten überhaupt nur die drei folgenden gehalten werden können:

Tapiolit, $Fe(TaO_3)_2$ oder $FeO.Ta_2O_5$.
Rutil, $(TiO)(TiO_3)$ » TiO_2.
Kassiterit, $(SnO)(SnO_3)$ » SnO_2.

Als Ergänzung kann der Name Ilmenorutil für solche Unterarten Geltung haben, die beträchtliche Mengen von *Fe*, *Ta*, *Nb* und *Ti* enthalten. Bröggers

»Mossit« ist dann nur ein Niob-Tapiolit. Nigrin und Iserin sind nur Eisen-Rutile, Ainalit ist ein Tantal-Kassiterit und Strüverit dasselbe wie Ilmenorutil. Wenn es wünschenswert scheint, kann man ja nach dem Vorherrschen des betreffenden Elementes noch die verschiedenen Ilmenorutilarten folgendermaßen benennen: Niob-Ilmenorutil, Tantal-I., Titan-I., Eisen-I. und Zinn-I.

Folgende Mineralnamen haben nach dem Verf. keine Berechtigung und sind durch die nebenstehende Bezeichnung zu ersetzen:

Mossit	=	Niob-Tapiolit
Nigrin und Iserin	=	Eisen-Rutil
Ainalit	=	Tantal-Kassiterit
Strüverit	=	Ilmenorutil.

Ref.: W. T. Schaller.

25. W. T. Schaller (in Washington): **Bemerkungen über Mineralien aus Gabbro von Waimea Canyon, Hawai** (Unit. Stat. Geol. Survey 1912, Bull. 509, 85).

Apatit in langen dünnen Nadeln zeigt: $m\{10\bar{1}0\}$, $x\{10\bar{1}1\}$ groß: $a\{11\bar{2}0\}$, $h\{21\bar{3}0\}$, $k\{41\bar{5}0\}$, $c\{0001\}$, $y\{20\bar{2}1\}$ alle klein.

Orthoklas $c\{001\}$, $b\{010\}$, $n\{021\}$.

Titanführender Augit, schwarze glänzende Krystalle, 1—3 mm, auf Bruchflächen violette Färbung (Charakteristikum titanreicher Augite). Dicktafelig nach $a\{100\}$. Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $\varDelta\{150\}$, $^*\Theta\{230\}$, $^*\Upsilon\{530\}$, $g\{210\}$, $s\{\bar{1}11\}$.

	Gemessen:		Berechnet:	
	φ	ϱ	φ	ϱ
$a(100)$	90° 00′	90° 00′	90° 00′	90° 00′
$b(010)$	0 02	»	0 00	»
$m(110)$	43 37	»	43 33	»
$\varDelta(150)$	11 12	»	10 46	
$\Theta(230)$	32 09	»	32 22	»
$\Upsilon(530)$	58 09	«	57 45	
$g(210)$	63 05	»	62 15	»
$s(\bar{1}11)$	25 34	33 36	25 07	33 04

Eine einzelne Fläche von $^*\Theta\{230\}$ und drei Flächen von $^*\Upsilon\{530\}$, davon zwei an einem Krystall, wurden beobachtet.

Ref.: W. T. Schaller.

26. W. T. Schaller (in Washington): **Cuprodescloizit von Californien** (Ebenda 88).

Cuprodescloizit kommt als Überzug auf Erzproben von Camp Signal, San Bernardino County, Californien, vor. Der Cuprodescloizit (21% V_2O_5) ist gut krystallisiert in mikroskopischen Täfelchen, von denen viele quadratisch oder rechteckig sind. Die rechteckigen Täfelchen haben parallele Auslöschung, $2E$ sehr groß. Dicke Platten zeigen sehr schwachen Pleochroismus in gelben Tönen. Doppelbrechung nicht sehr hoch. Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $u\{011\}$, $b\{010\}$.

Ref.: W. T. Schaller.

27. W. T. Schaller (in Washington): **Die Zusammensetzung der Phosphoritmineralien** (Ebenda 98).

Folgende Formeln sind aus den veröffentlichten Analysen abgeleitet:

Dahllit	$9\,CaO.3\,P_2O_5.CaO.CO_2.H_2O$
Francolit	$9\,CaO.3\,P_2O_5.CaF_2.CO_2.H_2O$
Collophanit	$9\,CaO.3\,P_2O_5.CaO.CO_2.H_2O + nH_2O$
Fluorapatit	$9\,CaO.3\,P_2O_5.CaF_2$
Hydroxyapatit	$9\,CaO.3\,P_2O_5.CaO.H_2O$.

Ref.: W. T. Schaller.

28. B. S. Butler und **H. S. Gale** (in Washington): **Alunit, eine kürzlich entdeckte Lagerstätte bei Marysvale, Utah** (Ebenda 511, 64).

Der Alunit findet sich als Ausfüllung einer mächtigen Spalte und ist teils feinkörnig von porzellanähnlichem Aussehen (Anal. 1), teils grobkrystallinisch mit schwach durchscheinenden Krystallen, die eine bestimmte Spaltbarkeit erkennen lassen (Anal. 2).

	Anal. 1	Anal. 2 (von W. T. Schaller)
Al_2O_3	34,40	37,18
Fe_2O_3	Spur	Spur
SO_3	36,54	38,34
P_2O_5	0,50	0,58
K_2O	9,71	10,46
Na_2O	0,56	0,33
H_2O (unter 110°)	0,11	0,09
H_2O (über 110°)	13,08	12,90
SiO_2	5,28	0,22
	100,18	100,10

Ref.: W. T. Schaller.

29. F. L. Hess (in Washington): **Vanadinlagerstätten in Colorado, Utah und New-Mexico** (Ebenda 530 K, 1—25).

Roscoelit tritt in Sandstein auf und scheint einer bestimmten Strukturlinie zu folgen. Begleitmineralien sind: Calcit, Baryt, Azurit, Malachit, Carnotit, Mariposit, Chalcosin, Molybdänit, Molybdänocker, Bleiglanz, Erythrit, Autunit, Gold, Silber und ein glänzendschwarzes Asphaltmineral.

Das Vorkommen wird ausführlich beschrieben und die Entstehung des Vanadinminerals erörtert.

Ref.: W. T. Schaller.

30. W. T. Schaller (in Washington): **Die Krystallographie des Variscit** (Journ. Washington Acad. Science 1912, 2, 143).

Neue Funde von Variscit aus Lucin, Utah (diese Zeitschr. 50, 321) zeigen das Mineral in mehreren neuen Ausbildungen, so in Form sehr dünner Tafeln und langer Prismen. Auch Zwillingskrystalle wurden beobachtet. Eine ausführliche Beschreibung wird später gebracht Unit. Stat. Geol. Survey, Bull. 610.

(Die oktaëdrischen pyramidenförmigen Krystalle, die für Variscit gehalten wurden, sind ein neues Mineral, Lucinit, welches ebenfalls später (Bull. 610) beschrieben werden wird; der Ref.)

Ref.: W. T. Schaller.

31. W. T. Schaller (in Washington): **Neue Manganphosphate aus dem Edelturmalinfelde von Süd-Californien** (Journ. Wash. Acad. Sc. 1912, 2, 143—145).

Folgende Umwandlungsprodukte von Lithiophilit wurden in Pegmatit bei Pala, San Diego County (Californien), gefunden: Hureaulit, Strengit (das Gleiche wie der Angelardit aus Frankreich; vgl. Lacroix, Minér. d. France 4, 522), Purpurit, Manganit, Psilomelan und die vier folgenden neuen Mineralien:

Palait. Wahrscheinlich monoklin. Ein fleischrotes Manganhydrophosphat, Umwandlungsprodukt von Lithiophilit. Dichte 3,14—3,20; mittlerer Brechungsindex etwa 1,655, etwas niedriger als der des Hureaulit; Doppelbrechung schwach. Bildet krystalline Massen in den Höhlungen, wo deutliche, aber nicht meßbare Krystalle gefunden wurden. Im Dünnschliff farblos und nicht pleochroitisch. Formel: $5 MnO . 2 P_2O_5 . 4 H_2O$ (Anal. 1). Wandelt sich in Hureaulit um. Aus der Stewart-Mine zu Pala, daher der Name.

Stewartit. Wahrscheinlich triklin. Ein Manganhydrophosphat aus der Stewart-Mine, nach der es benannt ist. Es ist sehr reichlich vorhanden als Umwandlungsprodukt des Lithiophilit, den es an seinen Spaltrissen allmählich ersetzt. Die erste Formation von Stewartit ist in feinen Fasern senkrecht zu den Spaltrissen des Lithiophilit angeordnet. Unregelmäßig begrenzte Flächen und kleine, aber deutliche Krystalle von Stewartit wurden ebenfalls beobachtet. Die Krystallform und die optischen Eigenschaften dieser kleinen Krystalle dienen zur Charakterisierung des Minerals und zeigen, daß es mit keinem bekannten identifiziert werden kann. Obgleich reichlich vorhanden, ist es doch stets so innig mit anderen Mineralien von ähnlicher Zusammensetzung gemengt, daß es unmöglich war, eine genügend reine Probe zur quantitativen Analyse zu erhalten. Seine Bedeutung bei der Umwandlung des Lithiophilit macht es erforderlich, diesem Mineral einen eigenen Namen zu geben, wozu seine physikalischen Eigenschaften berechtigen. Dichte 2,94. Mittlerer Brechungsindex etwa 1,65. Doppelbrechung sehr hoch, wahrscheinlich nicht unter 0,05. Pleochroismus: farblos, blaßgelb, gelb. Schiefe Auslöschung zu allen Krystallkanten. Axenwinkel groß, negativ, Dispersion stark. Wahrscheinlich das gleiche Mineral wie das unbekannte Mineral »*A*« von Lacroix[1]).

Salmonsit. So genannt nach Frank A. Salmons, früher in Pala, gefunden in der Stewart-Mine. Er entsteht durch die teilweise Oxydation und Hydration von Hureaulit und bildet spaltbare Massen von einer lederbraunen Farbe, eingesäumt von dünnen Adern von faserigem Palait und bedeckt mit Flecken aus geringen Massen von blauem Strengit. Dichte 2,88. Mittlerer Brechungsindex etwa 1,66. Doppelbrechung schwach. Im Dünnschliff gelb und nicht pleochroitisch. Formel: $Fe_2O_3 . 9 MnO . 4 P_2O_5 . 14 H_2O$ (Analyse 2).

Sicklerit. Benannt nach der Familie Sickler, früher in Pala. Gefunden in spaltbaren Massen in der Naylor-Vanderburg-Mine am Hiriart Hill bei Pala. Farbe dunkelbraun mit hellgelbem Strich. Dichte 3,45. Brechungsindex etwa 1,74. Doppelbrechung mäßig stark. Pleochroismus gelb und braun. Formel: $Fe_2O_3 . 6 MnO . 4 P_2O_5 . 3 (Li, H)_2O$ (Analyse 3). Leicht schmelzbar vor dem Lötrohr; gibt die Lithiumflamme. Entsteht durch Umwandlung von Lithiophilit.

---

1) A. Lacroix, Minéralogie de la France, 1910, 4, 506.

Analysen und Mol.-Verhältnisse der neuen Mineralien:

	Palait		Salmonsit		Sicklerit	
	Analyse	Mol.-Verhältnisse	Analyse	Mol.-Verhältnisse	Analyse	Mol.-Verhältnisse
FeO	7,48		0,13		—	
MnO	40,87	5,00	37,74	9,18	33,60	6,28
CaO	1,77		1,06		0,20	
Fe_2O_3	0,16		9,53	1,00	11,26	1,09
Mn_2O_3	—		—		2,10	
P_2O_5	39,02	1,93	34,86	4,10	43,10	4,00
H_2O (unter 110°)	—		0,43		—	
H_2O (über 110°)	10,43	4,07	15,30	14,17	1,71	2,92
Si_2O	Spur				3,80	
Rückstand	0,89		1,40		4,18	
	100,62		100,45		99,95	

Ref.: W. T. Schaller.

32. T. L. Watson (in Charlottesville, Virginia): **Vanadin und Chrom in Rutil und der Einfluß des Vanadins auf die Färbung** (Ebenda 431):

Von W. M. Thornton ausgeführte Analysen ergaben die Anwesenheit von Vanadin und Chrom in folgenden Mineralien: 1. Roter Rutil aus der Feldspatphase des Syenit, Roseland, Nelson Co., Virginia. 2. Sehr dunkler Rutil aus Nelsonit von dem Besitztum Warwick, 1,5 Meilen nordwestlich von Rose's Mill, Nelson Co., Virginia. 3. Fast schwarzer Rutil von Krageröe, Norwegen. 4. Schwarzer Ilmenit von demselben Fundort wie 2.

	1.	2.	3.	4.
V_2O_3	0,15	0,20	0,55	0,24
Cr_2O_3	0,02	0,07	0,39	0,07
FeO	2,35	1,68	0,81	

Die Menge des Vanadins überwiegt die des Chroms. Es erscheint möglich, daß das Vanadin einen stärkeren färbenden Einfluß als das Eisen ausübt.

Ref.: W. T. Schaller.

33. C. N. Fenner (in Washington): **Die verschiedenen Formen der Kieselsäure und ihre gegenseitigen Beziehungen** (Ebenda 471—480).

Tridymit oder Cristobalit können sich unter gewissen Bedingungen bei Temperaturen unterhalb ihres Umwandlungspunktes bilden. Die günstigen Bedingungen sind augenscheinlich solche, die eine rasche Krystallisation bewirken, wie z. B. die Reaktionen von Dämpfen oder das plötzliche Abkühlen von Schmelzen. Beide Mineralien werden wahrscheinlich unverändert, was die äußere Form anlangt, bei gewöhnlicher Temperatur bestehen bleiben, Quarz dagegen wird wahrscheinlich nicht bei Temperaturen über 870° (unter Vernachlässigung des ziemlich geringen Einflusses des Druckes) gebildet werden. Wenn Tridymit oder Cristobalit, die sich irgendwie gebildet haben mögen, für verhältnismäßig kurze Zeit in Berührung mit einer Schmelze, in der sie leicht löslich sind, bei einer Temperatur unter 870° gehalten werden, werden sie in Quarz übergehen. Kein Anzeichen wird dann auf die frühere Existenz der höheren Form schließen

lassen. Die α-β-Umwandlung für jedes der drei Mineralien stellt sich ein, wenn die zugehörige Temperatur in irgendeiner Richtung durchlaufen wird. Tridymit ist beständig zwischen 870° ± 10° und 1470° ± 10°, bei welcher Temperatur die Umwandlung in Cristobalit erfolgt. Die Umwandlung von α-Quarz in β-Quarz geht bei 576° vonstatten. Bei der Erhitzung von Tridymit haben sich für die Umwandlung von α-Tridymit in β-Tridymit zwei Punkte bei 117° und 162° ergeben. Ähnliches trat bei Cristobalit ein, hier lagen die Umwandlungspunkte bei 209,3°, 236,6°, 240,1°, 274,0°. Chalcedon ist wahrscheinlich eine siebente Modifikation der Kieselsäure.

Die Untersuchung der verschiedenen Kieselsäuremodifikationen wird fortgesetzt und wird in einer späteren vollständigen Abhandlung veröffentlicht werden. [Auszüge für 1913 — der Ref.]

Ref.: W. T. Schaller.

34. F. W. Clarke (in Washington): **Ein Aluminiumarseniat von Utah** (Journ. Wash. Acad. Sci. 1912, 2, 516).

Ein weißes amorphes Mineral von der Sunshine-Grube, Mercur-District, Utah, wurde von W. F. Hillebrand analysiert. Das unschmelzbare, aber in Säuren lösliche Material enthielt als Beimengungen: Kieselsäure, Strontianit und Gyps. 1. Analyse des Materials mit den Beimengungen, 2. unter Abzug derselben, 3. Molekularverhältnisse:

	1.	2.	3.
SiO_2	7,08	—	
Al_2O_3	26,46	29,59	0,295
Fe_2O_3	0,64	0,72	
CaO	10,29	11,30	0,202
SrO	2,10	—	—
$(K,Na)_2O$	0,12	0,13	
As_2O_5	33,82	37,83	0,172
P_2O_5	0,94	1,05	
SO_3	0,27	—	—
CO_2	0,88	—	—
F	0,21	0,23	—
H_2O	17,23	19,15	1,039
MgO, Cl	Spur	—	—
	100,04	100,00	

Wasserabgabe wie folgt:

Abgabe über Schwefelsäure	2,19
» bei 110°	3,22
» » 280°	10,00
» unterhalb Rotglut	17,19

Auf Grund der Analysenzahlen kann das Mineral als Mischung von Liskeardit mit Berzeliit oder sonst einem Doppelarseniat von Aluminium und Calcium betrachtet werden. Wenn eine Mischung angenommen wird, dann ergeben drei Moleküle Liskeardit mit einem Molekül Berzeliit gemischt die berechneten Zahlen 2.

Die Formel $Ca_2[Al(OH)_2]_5 . (AsO_4)_3 . 5 H_2O$ hat die Zusammensetzung 3. Die reduzierte Analyse ergibt 1.

	1.	2.	3.
Al_2O_3	30,04	30,07	28,59
CaO	11,30	11,01	12,56
As_2O_5	39,52	37,69	38,67
H_2O	19,14	21,23	20,18
	100,00	100,00	100,00

Ref.: W. T. Schaller.

35. **G. P. Merrill** (in Washington): **Ein neuer Meteoreisenfund von Perryville, Perry County, Missuri** (Proced. United States National Museum 1912, 43, 595—597).

Gewicht = 17,386 kg, Dichte 7,61. Oktaëdrit, aber mit sehr feiner Krystallisation. Analyse (besonders interessant, weil die seltenen Elemente bestimmt wurden) = 1; Schreibserit $(Fe, Ni, Co)_3P$, eigens getrennt = 2.

	1.	2.
Fe	89,015	51,10
Ni	9,660	34,13
Co	0,545	0,30
Cu	0,025	—
Mn	0,000	—
P	0,365	14,00
S	0,002	99,53
Si	0,003	
C	0,015	
Fe_2O_3	0,370	
Ir	Spur—0,00028	
Pd	Spur	
Pt	Spur—0,00016	
Ru	Spur—0,00014	
	100,00	

Ref.: W. T. Schaller.

36. **A. F. Rogers** (in Palo Alto, Californien): **Die Gültigkeit des Gesetzes der rationalen Indices und die Analogie zwischen den Grundgesetzen der Chemie und der Krystallographie** (Proced. Amer. Philos. Soc. 1912, 51, 103—117).

Da die Krystalle Axen von nur 2, 3-, 4- und 6facher Symmetrie besitzen, müssen sie aus regelmäßig angeordneten Molekülen bestehen oder aus Teilchen von irgend einer Art. Krystallflächen müssen daher notwendig rationale Indices besitzen. Das Komplikationsgesetz Goldschmidt's und das Gesetz der maximalen Netzdichte Bravais' finden eine Analogie in den Fundamentalgesetzen der Chemie. Die Konstanz der Winkel entspricht den festen Proportionen der chemischen Verbindungen und die rationalen Indices den multiplen Proportionen.

Ref.: W. T. Schaller.

37. D. S. Martin (in Brooklyn): **Die Benennung zweier Mineralabarten** (Annals New-York Academy Sciences 1912, 21, 189—190).

Schernikit (nach Ernest Schernikow in New-York) ist vorgeschlagen für die faserig-prismatische, nelkenfarbige Mucovitabart, die bei Haddam Neck, Connecticut, vorkommt.

Winchellit (nach Prof. N. H. Winchell) ist die nierenförmige Abart des Mesoliths (von der Winchell gezeigt hat, daß es nicht Thomsonit ist) von Grand Marais, Lake Superior.

Ref.: W. T. Schaller.

38. A. F. Rogers (in Palo Alto, Californien): **Notizen über seltene californische Mineralien** (School of Mines Quarterly 1912, 33, 373—381).

Beschrieben werden Vorkommen von gediegen Blei, Metacinnabarit, Salmiak, Tridymit, Valentinit, Aurichalcit, Hydrozinkit, Mikrolith und Pyrochlor, Lazulit, Skorodit, Pittizit, Ludwigit von El Dorado-Co., Brochantit, Kalinit, Jarosit, Adular, Valencianit, Krokydolith von Santa Clara Co. (SiO_2 50,65; Al_2O_3 0,90; Fe_2O_3 19,21; FeO 21,70; MgO 0,79; CaO 0,39; Na_2O (aus d. Diff.) 4,93; H_2O 1,43), Lasurstein, Kalifornit, Piemontit, Kämmererit, Deweylit, Halloysit, Agalmatolith, Pyrophyllit und Axinit. Das letztgenannte Mineral wurde in sehr großen Krystallen bei Riverside gefunden. Krystalle mit $r\{1\bar{1}1\}$, $x\{111\}$, $M\{1\bar{1}0\}$, $s\{201\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$ messen 9×12 cm und sind $1\frac{1}{2}$ cm dick.

Ref.: W. T. Schaller.

39. H. P. Whitlock (in Albany): **Neue Mineralvorkommen in der Stadt New-York und Umgebung** (New-York Museum 1912, Bull. 158, 183—187).

Pyrit von der Kingsbridge, gefunden in einer Höhlung in krystallinem Dolomitkalkstein vergesellschaftet mit Dolomit, durchscheinendem grünem Muscovit, Quarz und Rutil. Formen: a, o, e, n, s, d, $g\{520\}$, $v\{650\}$, $p\{221\}$, $t\{421\}$, $m\{311\}$, $\beta\{322\}$, $\mathfrak{m}\{522\}$, $n^*\{755\}$. Gemessen $\{100\}:\{755\} = 45^\circ 23'$ (berechnet $45^\circ 8'$).

Chrysoberyll von St. Nicolas Avenue und der 164. Straße, eingebettet in Schiefer, 5×8 mm. Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $^*t\{11.3.0\}$, $m\{110\}$, $s\{120\}$, $^*g\{370\}$, $r\{130\}$. Beide neue Formen (*) sehr schmal. Gemessen $a:t = 7^\circ 21'$ (berechnet $7^\circ 18\frac{1}{2}'$); $a:g = 47^\circ 15'$ (berechnet $47^\circ 39\frac{1}{2}'$).

Pyroxen vom Jerome Park-Reservoir. Tritt auf in einem Kalksteingang mit Titanit, Aktinolith, Albit. Formen: c, b, a, m, $f\{310\}$, $i\{130\}$, $e\{011\}$, $^*\mathfrak{h}\{031\}$, $\sigma\{112\}$, $\mu\{121\}$, $R\{\bar{1}32\}$, $\varepsilon\{\bar{1}21\}$, $v\{\bar{2}11\}$, $^*\mathfrak{L}\{\bar{3}21\}$, $w\{111\}$, $y\{101\}$. Die neuen Formen ergaben:

		Gemessen:	Berechnet:
$\mathfrak{h}$:	$\{001\}:\{031\}$	$= 59^\circ 36'$	$59^\circ 33'$
$\mathfrak{L}$:	$\{\bar{1}00\}:\{\bar{3}21\}$	$= 47\ 48$	$47\ 50$
	$\{010\}:\{\bar{3}21\}$	$= 55\ 40$	$55\ 31$
	$\{\bar{1}10\}:\{\bar{3}21\}$	$= 29\ 12\frac{1}{2}$	$29\ 19$

Ref.: W. T. Schaller.

40. G. A. Koenig (†, früher in Houghton, Mich.): **Neue chemische und mineralogische Beobachtungen** (Journ. Acad. Nat. Science Philadelphia 1912, 15, 405).

5. Ein Aurobismuthinit, eine neue Art.

Körnig-dicht mit zahlreichen (prismatischen?) Spaltungsebenen. Anscheinend eine vollkommene Spaltenfüllung. Fundort unbekannt. Farbe lichtgrau, weich, etwas verschmierend im Mörser.

Bi	69,50%	0,3310	0,4039 oder 1,0
Au	12,27	0,0622	
Ag	2,32	0,0107	
S	15,35	0,4800	= 0,4800 oder 1,2
	99,44		

Formel: $(Bi, Au, Ag_2)_5S_6$.

Durch Reiben mit Quecksilber läßt sich kein Gold ausziehen.

6. Über Stibiobismuthinit. Fundort Nacozari, Sonora, Mexico. Aggregate von langprismatischen Krystallen. Zeigt die gewöhnliche polysynthetische Struktur und Spaltbarkeit. Im geschlossenen Rohr schmilzt er leicht und gibt reichlich Sublimat von Schwefel, ein schwaches rotes Sublimat von Antimonoxysulfid und ein schwaches Sublimat von metallischem Antimon.

Bi	69,90%	0,3330	0,3995 oder 1,00
Sb	8,12	0,0665	
S	21,92 (a. d. Diff.)	0,6869	= 0,6869 oder 1,72
	100,00		

Formel: $(Bi, Sb)_4S_7$.

7. Über krystallisierten Seladonit. Aus der Nähe von Vail, Arizona, in Basalttuff. Besteht aus kleinen Prismen von 0,01 mm Länge und 0,0005 mm Breite. Pyramidale Ausbildung, auch tafelförmiger Typus. Farbe: blaßolivengrün unter Wasser, bläulich in Luft.

SiO_2	54,73%	0,9122
Fe_2O_3	13,44	0,1581
Al_2O_3	7,56	
FeO	5,30	0,2963
MgO	5,76	
CaO	0,00	
K_2O	7,40	
H_2O	6,40	0,3555
	100,59	

Das Verhältnis ist sehr nahe $RO : R_2O_3 : SiO_2 : H_2O = 2 : 1 : 6 : 2{,}24$.

Formel: $(K_2, H_2Mg, Fe)_3(Fe_2, Al_2)(SiO_3)_6 + 1{,}24\,H_2O$.

8. Über Natronjarosit von einem neuen Fundort.

Fundort: Mine San Toy, Santa Eulalia, Chihuahua, Mexico. Kommt mit Gyps und Mimetit und einigen unbestimmten Silbermineralien vor. Bildet Aggregate von strohgelben, hexagonalen Stufen mit starkem Seidenglanz.

Fe_2O_3	50,94
SO_3	30,43
Na_2O	4,20
K_2O	2,02
H_2O	11,73
Unlöslich	0,69
	100,01

9. Über Mimetit von Santa Eulalia.

Gefunden mit dem Natronjarosit als kleine sechsseitige Prismen mit pyramidalen Endformen. Flächen uneben, Farbe honiggelb.

PbO	67,6
As_2O_5	22,6
$PbCl_2$	9,8
	100,0

Ref.: W. T. Schaller.

41. A. S. Eakle (in Berkeley, Californien): **Die Mineralien von Tonopah, Nevada** (Bull. Dept. Geol. Univ. California 1912, 7, 1—20).

Beschrieben werden: Gold, Silber, Argentit, Bleiglanz, Zinnober, Pyrit, Chalkopyrit, Zinkblende, Stephanit, Pyrargyrit (*a*, *c*, *r*), Tetraëdrit, Kerargyrit, Embolit, Quarz, Opal, Rotkupfererz, Eisenglanz und Brauneisenstein, Manganit, Pyrolusit, Psilomelan und Wad, Calcit [($g\{05\bar{5}2\}$ *r*, *e*; $(5\bar{5}02):(05\bar{5}2) = 106°30'$ (ber. $106°44'$); $(5\bar{5}02):(05\bar{5}2) = 73°16'$ (ber. $73°13'$); $(10\bar{1}1):(05\bar{5}2) = 53°39'$ (ber. $53°39'$); $(05\bar{5}2):(0\bar{1}11) = 112°15'$ (ber. $112°33'$)], Manganocalcit, Rhodochrosit ($y\{32\bar{5}1\}$), Malachit und Azurit, Adular, kaolinisierter Feldspat, Sericit, Rhodonit, Apatit (später als Dahllit bestimmt, d. Ref.), Pseudomalachit, Wavellit, Türkis, Pharmakosiderit, Kakoxen, Gyps, Jarosit, Baryt, Wulfenit ($c\{001\}$, $e\{101\}$, $\mu\{102\}$), außerdem folgende:

Polybasit, tafelige Krystalle mit großer Basis. Formen: $c\{001\}$, $p\{111\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$, $r\{112\}$, $*o\{443\}$.

	Gemessen:	Berechnet:
$(110):(1\bar{1}0)$ =	60° 08′	60° 10′
$(110):(010)$ =	30 00	29 55
$(001):(111)$ =	61 15	61 14
$(001):(112)$ =	42 14	42 19
$(001):(443)$ =	67 46	67 38

Jodyrit, Formen: $c\{0001\}$, $m\{10\bar{1}0\}$, $a\{11\bar{2}0\}$, $i\{20\bar{2}1\}$, $r\{10\bar{1}1\}$, $f\{30\bar{3}1\}$, $\mu\{40\bar{4}1\}$ $\underline{i}\{20\bar{2}\bar{1}\}$, $\underline{c}\{000\bar{1}\}$. Eakle hält die Formen $\{70\bar{7}4\}$, $\{70\bar{7}3\}$, $\{15.0.\bar{15}.8\}$ von Kraus und Cook (vgl. diese Zeitschr. 45, 617—618) für gestreifte Abstufungen nach $\{20\bar{2}1\}$ oder für unvollkommene Deutungen dieser Form. Ähnlich mag $\{90\bar{9}2\}$, $\{40\bar{4}1\}$ sein. Zwillinge nach $\{30\bar{3}4\}$.

	Gemessen:	Berechnet:
$(0001):(10\bar{1}1)$ =	43° 27′	43° 25′
$(0001):(20\bar{2}1)$ =	62 13	62 09
$(0001):(30\bar{3}1)$ =	70 31	70 36
$(0001):(40\bar{4}1)$ =	75 52	75 12
$(10\bar{1}0):(11\bar{2}0)$ =	30 00	30 00

Hübnerit oder Wolframit. Sehr dünne, meist durchsichtige (tief rot), tafelige (nach {100}) Krystalle. Habitus: $a\{100\}$ groß, gestreift in Prisma übergehend; rauhe Basis $c\{001\}$ mit winzigen Flächen von $o\{\bar{1}11\}$. Formen: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$, $r\{120\}$, $m\{110\}$, $q\{830\}$, $h\{310\}$, $s\{\bar{1}21\}$, $d\{\bar{2}11\}$, $o\{\bar{1}11\}$, $e\{\bar{1}12\}$, $*v\{\bar{1}22\}$.

	Gemessen:		Berechnet:	
	φ	ϱ	φ	ϱ
$m\{110\}$	49° 48′	90° 00′	50° 27′	90° 00′
$q\{830\}$	72 54	90 00	72 48	90 00
$h\{310\}$	74 40	90 00	74 37	90 00
$r\{120\}$	31 00	90 00	31 12	90 00
$s\{\bar{1}21\}$	30 34	63 34	31 00	63 41
$d\{\bar{2}11\}$	67 05	66 21	67 29	66 10
$o\{\bar{1}11\}$	50 00	54 00	50 14	53 42
$e\{\bar{1}12\}$	50 00	34 19	50 01	33 59
$v\{\bar{1}22\}$	30 50	45 14	30 48	45 15

Ref.: W. T. Schaller.

42. T. L. Watson und **J. W. Watson** (in Charlottesville, Virginia): **Ein Beitrag zur Geologie und Mineralogie von Graves Mountain, Georgia** (Bull. Philosophical Society University Virginia, Scientific Series 1912, **1**, 200—221).

Analysen von Pyrophyllit 1, Lazulith 2, Cyanit 3:

	1.	2.	3.
SiO_2	64,90	6,05	39,14
Al_2O_3	26,88	33,92	59,52
Fe_2O_3	1,18	—	1,09
H_2O	5,69	5,83	—
MgO	0,17	9,08	0,40
CaO	0,74	3,12	0,18
FeO	—	3,99	—
P_2O_5	—	38,25	—
	99,57	100,24	100,33
Spez. Gewicht	2,659	2,958	3,282

Ref.: W. T. Schaller.

43. J. S. Grasty (in Charlottesville, Virginia): **Ein ungewöhnliches Vorkommen von Evansit** (Ebenda 223—230, mit 1 Tafel).

Beschreibung des Vorkommens von Evansit in Alabama (vgl. diese Zeitschr. **44**, 5). Der genaue Fundort ist das Martinkohlenflöz des Coosa-Kohlenfeldes, wo es ausstreicht, etwa eine halbe Meile westlich von Coalville, Alabama.

Ref.: W. T. Schaller.

44. O. A. Derby (in Rio de Janeiro, Brasilien): **Spekulationen über die Entstehung des Diamanten II** (Journal Geology **20**, 451—457).

Der Verf. hält es für möglich, daß der Diamant ein sekundäres Mineral ist, das aus einer kohlenstoffhaltigen Lösung auskrystallisierte. Diese Lösung

löste das Gestein auf, in dem der Diamant vorkommt und das machte Platz für ihn. Vgl. diese Zeitschr. **54**, 74.

Ref.: W. T. Schaller.

45. **C. Lane** (in Cambridge, Mass.): **Dunkle Härteskala** (Geol. Soc. America 1912, Cambridge, Mass. Bull. **23**, 725).

Es wird eine dunkle Härteskala vorgeschlagen, die zweckmäßig sein soll, da ein weicheres Mineral auf einem härteren einen Strich zurückläßt, und ein schwarzer Strich leicht sichtbar ist. Die empfohlene Skala ist: 1. Graphit, 2. Antimonit, 3. Bleiglanz, 4. Eisen (weiche Nägel), 5. Kupfernickel, 6. Magnetit.

Ref.: W. T. Schaller.

46. **O. C. Farrington** (in Chicago): **Neue Mineralien aus der Favas von Brasilien** (Ebenda 728).

Geraesit ist ein saures Baryum-Aluminiumphosphat, saurer als Gorceixit. Minasit ist ein wasserhaltiges Aluminiumoxyd, das eine Lücke in der Reihe der wasserhaltigen Aluminiumoxyde ausfüllt und eine wichtige Parallelität zwischen den wasserhaltigen Oxyden von Eisen und Aluminium zeigt.

Ref.: W. T. Schaller.

47. **V. H. Gottschalk** und **H. A. Buehler** (in Rolla, Missouri): **Oxydation von Sulfiden,** zweite Mitteilung (Economic Geology 1912, **7**, 15—34).

Die Autoren bestätigen 1. ihre Beobachtungen, daß Sulfide bei Anwesenheit von Markasit oder Pyrit eine gesteigerte Löslichkeit besitzen, zeigen 2. daß es sich um eine ergänzende Schutzwirkung gegen die Oxydation von Pyrit und Markasit handelt, beweisen 3. das Vorhandensein eines Unterschiedes von auf elektrischem Wege erregter Kraft zwischen den verschiedenen natürlichen Mineralien, 4. daß die Mineralien, falls sie einander berühren und feucht sind, als Batterien wirken und 5. daß ein solcher Kontakt ein wichtiger Faktor bei dem allgemeinen Prozeß der Verwitterung der natürlichen Mineralien ist. Die Ergebnisse der Versuche sind im Original nachzusehen.

Ref.: W. T. Schaller.

48. **H. G. Ferguson** und **A. M. Bateman** (in Washington): **Geologischer Bau von Zinnlagerstätten** (Ebenda 209—262).

J. T. Singewald (in Baltimore): **Einige genetische Beziehungen bei Zinnlagerstätten** (Ebenda 263—279).

In der ersten Arbeit werden die Geologie und Mineralogie der Zinnlagerstätten beschrieben. Die allgemeine Verknüpfung von Zinn und Granit wird bestätigt und in den meisten Fällen ist das Zinn dem Granit benachbart, nie gelangt es in größere Entfernung von dem Kontakt des Granites und des eindringenden Gesteins. Die Mineralien der Zinnlagerstätten sind charakteristisch für pneumatolytische Zonen oder solche aus tiefen Gängen. Fluorhaltige Mineralien sind beinahe überall zugegen und Bormineralien sind gemein. Wolfram- und Kupfererze und auch Erze von Wismut, Silber, Blei und Zink sind gewöhnliche Begleiter. Die Wirkung der zinnführenden Lösung besteht in der Zufuhr von Fluor, Aluminium, Zinn, Eisen und wahrscheinlich auch Kieselsäure und in der Wegführung der Alkalien (aber nicht von Lithium — der Ref.). Kassiterit kann

sich bilden: 1. als ursprünglicher Bestandteil von Granit und Pegmatit, 2. als Produkt von Pneumatolyse und pneumatolytischer Metasomatose, 3. als wirkliches kontaktmetamorphes Mineral, 4. kann er abgesetzt werden als hydrothermale Bildung, 5. unter Luftdruck in den Absätzen heißer Quellen.

In der zweiten Arbeit zeigt Singewald bei einer Übersicht über die Zinnvorkommen, daß alle Stufen existieren bei der Bildung von Zinnlagerstätten von der magmatischen Bildungsweise zur pneumatolytischen, dann zur hydatopneumatolytischen und endlich zur hydrothermalen. Ref.: W. T. Schaller.

49. S. Paige (in Washington): **Die Entstehung des Türkis in den Burro-Mountains, New-Mexiko** (Ebenda 382—392).

Es zeigt sich deutlich, daß der Türkis in der Oxydationszone gebildet wurde und nicht durch die Lösungen, welche die erste Mineralablagerung verursachten. Die Begleiter des Türkis sind Malachit, Chrysokoll und Jarosit. Die Oxydation von Pyrit gab zur Bildung der Sulfatlösungen Anlaß, in denen die den Türkis erzeugenden chemischen Reaktionen stattfanden. Ref.: W. T. Schaller.

50. J. E. Spurr, G. H. Garrey (in New-York), **C. N. Fenner** (in Washington): **Studie über eine kontaktmetamorphe Goldlagerstätte. Die Dolores-Mine zu Matehuala, S. L. P., Mexico** (Ebenda 444—484).

In blauem Kalkstein sind Intrusionen von Quarz-Monzonit und durch die Metamorphose entstanden Kalksilikatfelse. Eine regelmäßige Folge läßt sich bei den metamorphen Mineralien feststellen: 1. Aluminiumpyroxene, 2. Grossularit und Vesuvian, 3. Wollastonit, 4. Hedenbergit, 5. Andradit, 6. Flußspat, Quarz, Metallsulfide und Aktinolith, 7. Metallsulfide, Quarz, Flußspat, 8. Calcit. Jede dieser Stufen ersetzte die vorhergehende teilweise. Die folgende Änderung in der Zusammensetzung der Lösungen wird gezeigt: A. Tonerde-Kieselsäure-Kalk, B. Kieselsäure-Kalk, C. Kieselsäure-Kalk Eisen, D. Kalk. Die Stufen 6 und 7 sind diejenigen, wo die Erzablagerung stattfand; diese sind folgendermaßen eingeteilt: a) Kupferkies und Pyrit, b) Arsenkies (schwach goldhaltig), c) Magnetkies und Pyrit (vielleicht silberhaltig), d) Zinkblende, e) Bleiglanz.

Es wird der Schluß gezogen, daß die Lösungen, die die Kontaktmetamorphose verursachten, in der Zone der Differentiation der feuerflüssigen Magmen entstanden und von hier aus weiter drangen; diese Zone liegt im unteren Teil der Krystallisationszone. Die Lösungen unterscheiden sich von denen, die gewöhnliche Gangbildungen absetzten, durch die Absorption von Kalk aus dem Kalkstein. Ref.: W. T. Schaller.

51. J. E. Spurr (in New-York): **Theorie der Erzablagerung** (Ebenda 485—492).

Diese Theorie hält die Ansicht aufrecht, daß die metallführenden Lösungen, von denen Erze abgesetzt werden, in der Zone der Differentiation der feuerflüssigen Magmen ihren Ursprung haben und von hier aus wirken; diese Zone ist im unteren Teil der Krystallisationszone. Als Hauptzonen der Erzablagerung werden die folgenden unterschieden:

A. Die Pegmatitzone mit Zinn, Molybdän, Wolfram usw., mit charakteristischen Gangmineralien, wie Turmalin, Topas, Muscovit, Beryll usw.

B. Die Freigold-Goldpyritzone mit grobem Quarz als Gangart. (Hauptsächliche Goldzone.)

C. Die kupferhaltige Pyritzone. (Hauptsächliche Kupferzone.)

D. Die silberhaltige Pyrit- und goldhaltige Arsenkieszone. (Hauptsächliche Arsenzone.) Auch Kupferkies, Jamesonit, Nickel- und Kobalterze. Häufig keine Gangart.

E. Die Sphaleritzone. (Hauptsächliche Zinkzone.)

F. Die silberhaltige Bleiglanzzone. (Hauptsächliche Bleizone.)

G. Silber- und Goldzone (als höchst bewegliche Verbindungen).

Als vergesellschaftete Elemente treten auf: Antimon, Wismut, Arsen, Tellur, Selen. Charakteristische Mineralien sind Silbertelluride und -selenide, Goldtelluride, primär silberhaltiges Fahlerz und Tennantit, Polybasit, Stephanit, Silberglanz. (Hauptsächliche Silber- und Goldzone.)

In den Zonen A, B und G ist die gleichzeitig entstandene Gangart sehr reich an metallischen Mineralien, in den Zonen D, E und F ist das Gegenteil der Fall.

Die Zonen B und G sind Quarzgänge, die Zonen D, E, F sind gediegene Sulfidgänge mit wenig oder keiner Gangart.

Ref.: W. T. Schaller.

52. A. F. Rogers (in Palo Alto, Californien): **Die Paragenesis der Mineralien** (Economic Geology, 1912, 7, 638—646).

Paragenesis wird definiert als »die Vergesellschaftung der Mineralien mit besonderer Berücksichtigung ihres Vorkommens und ihrer Entstehung«, wobei die eng verwandten Begriffe von Vorkommen, Vergesellschaftung, Ausscheidungsfolge und Entstehung einbegriffen sind. Der Autor gibt 17 Typen von Mineralvorkommen an:

1. Eruptivgesteine.
2. Meteoriten.
3. Vulkanische Sublimate.
4. Einschlüsse in vulkanischen Gesteinen.
5. Pegmatite.
6. Pyroklastische Gesteine.
7. Sedimentäre Gesteine.
8. Sande und Kiese.
9. Organische Ablagerungen.
10. Tiefe Gänge.
11. Seichte Gänge.
12. Oxydationszone der Gänge.
13. Zone der sekundären Sulfidanreicherung.
14. Absätze von Salzquellen.
15. Kontaktmetamorphe Zonen.
16. Regionalmetamorphe Gesteine.
17. Minerale von neuer Bildung.

Ref.: W. T. Schaller.

53. V. Lenher (in Madison, Wisconsin): **Der Transport und die Ablagerung des Goldes in der Natur** (Ebenda 744—750).

Pyrit fällt kein Gold aus einer alkalisulfidischen Goldlösung aus, aber die Erzablagerungen entstehen aus solchen Lösungen, wenn man sie der Luft aus-

setzt. Die alkalisulfidischen Goldlösungen können wichtige Faktoren beim Transport und der Absetzung von Gold in der Natur sein.

Ref.: W. T. Schaller.

54. H. C. Cooper (in Syrakus), **E. H. Kraus** und **A. A. Klein** (in Ann Arbor): **Bleisilikate II. Optische und thermische Analysen des Systems $PbO—SiO_2$** (Amer. Chemical Journal 1912, 47, 273).

Thermische Analysen ergaben das Bestehen von $PbO.SiO_2$, $2PbO.SiO_2$, $3PbO.2SiO_2$. Auch das Bestehen einer Verbindung $3PbO.SiO_2$ wird angegeben. Künstliches $PbO.SiO_2$ hat, wie das Mineral Alamosit, geneigte Auslöschung, hohen Brechungsindex und Doppelbrechung, ist positiv und zeigt zweiaxige Interferenzbilder.

Künstliches $3PbO.2SiO_2$ ist einaxig, negativ wie Barysilit.

Prismatische hexagonale Krystalle, c, m groß; a, p klein. $a:c = 1:1,0246$.

	Gemessen:	Berechnet:
$c(0001):p(10\bar{1}1)$	$= 49°41'36''$	—
$c(0001):m(10\bar{1}0)$	$= 89\ 58$	$90°00'$
$m(10\bar{1}0):m'(01\bar{1}0)$	$= 59\ 59$	$60\ 00$
$m(10\bar{1}0):a(11\bar{2}0)$	$= 29\ 55$	$30\ 00$

Spaltbarkeit nach $c\{0001\}$, Pleochroismus tiefrot bis hellgelb. Brechungsindex und Doppelbrechung hoch.

Künstliches $2PbO.SiO_2$ zeigt parallele Auslöschung und ist zweiaxig, negativ.

Ref.: W. T. Schaller.

55. A. L. Day und **R. B. Sosman** (in Washington): **Der Ausdehnungskoeffizient von Graphit** (Journ. Industrial Engeneering Chem. 1912, 4, 490—493).

Die Ausdehnung künstlichen Graphits wurde bis 1500° bestimmt. 1. Die Ausdehnung einer durch einen kräftigen Strom erhitzten Stange wurde mit Hilfe eines Mikroskops gemessen. 2. Die Ausdehnung derselben Stange wurde beobachtet, als sie in einem Platinwiderstandsofen erhitzt wurde. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient, bezogen auf Nullgrad, ist $0,55 + 0,0016\,t$.

Der Vergleich dieses Wertes mit anderen, die an natürlichen Graphiten und anderen Formen des Kohlenstoffs gemessen wurden, zeigen einen Parallelismus zwischen der Bildungstemperatur und der Größe des Koeffizienten und deutet an, daß der Name Graphit sich mit einer kontinuierlichen Reihe von Substanzen verschiedener Eigenschaften deckt.

Ref.: W. T. Schaller.

56. A. L. Day und **R. B. Sosman** (in Washington): **Die Schmelzpunkte der Mineralien im Lichte neuerer Untersuchungen über das Gasthermometer.** (Am. Jour. Sci. 1911, 31, 341—349; Zeitschr. f. anorg. Chemie 72, 1—10.)

Die befriedigende Bestimmung von höher gelegenen Temperaturen erfordert eine sichere Temperaturskala, deren Basis eine Anzahl von möglichst genau festgelegten Schmelzpunkten geeigneter Stoffe bildet. Die Verf. haben bereits früher durch Messung mit dem Gasthermometer eine Anzahl solcher Fixpunkte genauer festgelegt und damit eine erweiterte und in den Bereich höherer Tem-

peraturen (400—1550°) hinein verlängerte Skala geschaffen. Die Basis für diese neue Skala bilden die folgenden Schmelzpunkte:

Zink	418,2°	Diopsid	1391°
Antimon	629,2	Palladium	1549
Silber	960,0	Anorthit	1550
Gold	1062,4	Platin	1755
Kupfer	1082,6		

Die zahlreichen an Silikatsystemen auf thermoelektrischem Wege ermittelten Temperaturpunkte werden jetzt auf die neue Skala umgerechnet. Den Tabellen entnehmen wir im folgenden einige für mineralogische Systeme wichtigere Daten:

Umwandlung $\alpha \rightleftarrows \beta$-Quarz	575°
Sillimanit (Schm. P.)	1816
Pseudowollastonit (Schm. P.)	1540
α-Calciumorthosilikat (Schm. P.)	2130
Eutektikum von Christobalit α-Ca_2SiO_4	1426
Umwandlung $\alpha \rightleftarrows \beta$-$CaSiO_3$	1190
Umwandlung $\alpha \rightleftarrows \beta$-$Ca_2SiO_4$	1420
Umwandlung $\beta \rightleftarrows \gamma$-$Ca_2SiO_4$	675

Ref.: B. Goßner.





